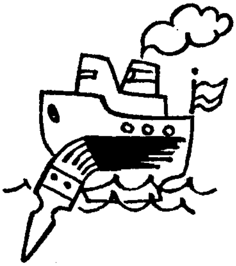
Ю. Н. Кукушкин

ХИМИЯ ВОКРУГ НАС



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1992

ББК 24
К90
УДК 54

Рекомендовано Комитетом
по высшей школе Министерства науки,
высшей школы и технической политики
Российской Федерации

Рецензенты:
проф. **Б. Д. Степин** (Московский институт тонкой химической технологии)
и проф. **Я. А. Угай** (Воронежский государственный университет)

Кукушкин Ю. Н.
К90 Химия вокруг нас: Справ. пособие. — М.: Высш. шк., 1992. — 192 с.: ил.
ISBN 5-06-002440-7

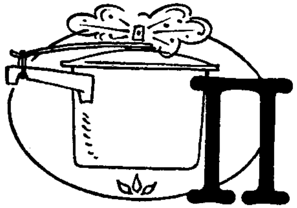
В повседневной жизни люди постоянно пользуются изделиями и веществами, полученными путем химических превращений. Более того, не подозревая о том, в быту человек сам часто осуществляет химические реакции. Книга построена в форме отдельных рассказов о распространенных веществах, материалах и химических процессах, повседневно используемых человеком.

Предназначена для широкого круга читателей. Будет полезна школьному учителю и ученику, студенту и рабочему, инженеру, профиль специальности которого далек от химии, и садоводу-любителю.

К $\frac{4306021500-074}{001(01)-92}$ 329—92 ББК 24
54

ISBN 5-06-002440-7 © Ю. Н. Кукушкин, 1992

ПРЕДИСЛОВИЕ



Повсюду, куда бы ни обратил свой взор, нас окружают предметы и изделия, изготовленные из веществ и материалов, которые получены на химических заводах и фабриках. Кроме того, в повседневной жизни, сам того не подозревая, каждый человек осуществляет химические реакции. Например, умывание с мылом, стирка с использованием моющих средств и др. При опускании кусочка лимона в стакан горячего чая происходит ослабление окраски — чай здесь выступает в роли кислотного индикатора, подобного лакмусу. Аналогичное кислотно-основное взаимодействие проявляется при смачивании уксусом нарезанной синей капусты. Хозяйки знают, что капуста при этом розовеет. Зажигая спичку, замешивая песок и цемент с водой или гася водой известь, обжигая кирпич, мы осуществляем настоящие, а иногда и довольно сложные химические реакции. Объяснение этих и других широко распространенных в жизни человека химических процессов — удел специалистов. В данной же книге происходящие процессы рассмотрим с точки зрения потребителя.

Приготовление пищи — это тоже химические процессы. Не зря говорят, что женщины-химики часто очень хорошие кулинары. Действительно, приготовление пищи на кухне иногда напоминает выполнение органического синтеза в лаборатории. Только вместо колб и реторт на кухне используют кастрюли и сковородки, но иногда и автоклавы в виде скороварок. Не стоит далее перечислять химические процессы, которые проводит человек в повседневной жизни. Необходимо лишь отметить, что в любом живом организме в огромных количествах

осуществляются различные химические реакции. Процессы усвоения пищи, дыхания животного и человека основаны на химических реакциях. В основе роста маленькой травинки и могучего дерева также лежат химические реакции.

Таким образом, заглавие книги определяет ее содержание. Но автор должен признаться, что оно не совсем точное. Химия — это наука, важная часть естествознания. Строго говоря, наука не может окружать человека. Его могут окружать результаты практического приложения науки. Это уточнение весьма существенное. В настоящее время часто можно слышать слова: «химия испортила природу», «химия загрязнила водоем и сделала его непригодным для использования» и т. д. На самом же деле наука химия здесь вовсе непричем. Люди, используя результаты науки, плохо оформили их в технологический процесс, безответственно отнеслись к требованиям правил безопасности и к экологически допустимым нормам промышленных сбросов, неумело и не в меру использовали удобрения на сельскохозяйственных угодьях и средства защиты растений от сорняков и вредителей растений. Любая наука, особенно естествознание, не может быть хорошей или плохой. Наука — накопление и систематизация знаний. Другое дело, как и в каких целях используются эти знания. Однако это уже зависит от культуры, квалификации, моральной ответственности и нравственности людей, не добывающих, а использующих знания.

Без продуктов химической промышленности современному человеку не обойтись, так же как нельзя обойтись без электричества. Такая же ситуация и с продуктами химической промышленности. Нужно протестовать не против некоторых химических производств, а против их низкой культуры.

Культура человека — сложное и разноплановое понятие, при котором возникают такие категории, как умение человека вести себя в обществе, правильно владеть родным языком, следить за опрятностью своей одежды и внешним видом и т. д. Однако мы часто говорим и слышим о культуре строительства, культуре производства, культуре ведения сельского хозяйства и т. д. Действительно, когда речь заходит о культуре Древней Греции или еще более ранних цивилизациях, то прежде всего вспоминают о ремеслах, которыми владели люди той эпохи, какие орудия труда они использовали, что

умели строить, как умели украшать строения и отдельные предметы.

Многие важные для человека химические процессы были открыты задолго до того, как химия оформилась в науку. Значительное количество химических открытий было сделано наблюдательными и любознательными ремесленниками. Эти открытия переходили в семейные или клановые секреты и далеко не все дошли до нас. Часть из них была утеряна для человечества. Приходилось и приходится затрачивать огромный труд, создавать лаборатории, а иногда и институты для раскрытия секретов древних мастеров и их научного толкования.

Многие не знают, как устроен телевизор, но успешно пользуются им. Однако знание устройства телевизора никогда и никому не помешает в правильной его эксплуатации. Так и с химией. Понимание сущности химических процессов, с которыми мы встречаемся в повседневной жизни, может принести человеку только пользу.

Естественно, что в этой небольшой книге не ставится задача обучить химии. Однако хотелось бы, чтобы материал, представленный в виде отдельных рассказов, смог бы заинтересовать читателя (любого возраста) этой наукой и ее прикладными аспектами. В жизни приходится выполнять много функций, не связанных с основной специальностью: строить дом, обрабатывать садовый участок, окрашивать ткань и выводить с нее пятна и т. д. Как уже было сказано, культура — понятие многоплановое, но любая ее составляющая основана на знаниях, на информированности, на грамотности. Автор был бы весьма удовлетворен, если прочитав или пролистав книгу, читатель мог бы сказать самому себе, что его химическая грамотность поднялась на более высокий уровень. Наибольшее удовлетворение автор испытал бы, узнав, что кто-то из читателей, заинтересовавшись изложенным, взял в руки более строгое и по научному более глубокое химическое издание.

Автор благодарит рецензентов книги профессора Б. Д. Степина и Я. А. Угая за ценные замечания и пожелания, способствовавшие улучшению книги.

Автор

ВОДА

Вода в масштабе планеты. Человечество издавна уделяло большое внимание воде, поскольку было хорошо известно, что там, где нет воды, нет и жизни. В сухой земле зерно может лежать многие годы и прорастает лишь в присутствии влаги. Несмотря на то, что вода — самое распространенное вещество, на Земле она распределена весьма неравномерно. На африканском континенте и в Азии имеются огромные пространства, лишенные воды, — пустыни. Целая страна — Алжир — живет на привозной воде. Воду доставляют на судах в некоторые прибрежные районы и на острова Греции. Иногда там вода стоит дороже вина. По данным Организации Объединенных Наций, в 1985 г. 2,5 млрд. населения земного шара испытывали недостаток в чистой питьевой воде.

Поверхность земного шара на $^3/_4$ покрыта водой — это океаны, моря; озера, ледники. В довольно больших количествах вода находится в атмосфере, а также в земной коре. Общие запасы свободной воды на Земле составляют 1,4 млрд. км^3. Основное количество воды содержится в океанах (около 97,6 %), в виде льда на нашей планете воды имеется 2,14 %. Вода рек и озер составляет всего лишь 0,29 % и атмосферная вода — 0,0005 %.

Вода находится в постоянном и активном круговороте. Его движущей силой является Солнце, а основным источником воды — Мировой океан. Почти четверть всей падающей на Землю солнечной энергии расходуется на испарение воды с поверхностей водоемов. Ежегодно таким образом в атмосферу поднимается 511 тыс. км^3 воды, из них с поверхности океана 411 тыс. км^3. Примерно

$^2/_3$ атмосферной воды возвращается в виде осадков обратно в океан, а $^1/_3$ выпадает на сушу. Годовое количество осадков в 40 раз превышает содержание водяного пара в атмосфере. Выпав сразу, они могли бы образовать на Земле слой толщиной 1 м. Эта вода пополняет ледники, реки и озера. В свою очередь, материковые поверхностные воды снова стекают в моря и океаны, растворяя встречающиеся им на пути породы. Увлажняющая почву вода всасывается корнями растений. Вместе с водой растения получают растворенные питательные вещества. В растениях она поднимается по стеблям и возвращается в виде пара в атмосферу через листья. Важным регулятором воды на суше являются горные ледники. Они отдают воду в основном в летние месяцы, когда происходит особенно интенсивное таяние горного льда и снега. Уместно отметить, что ледники — главное хранилище пресной воды на нашей планете. Подсчитано, что они содержат около 30 млн. км^3 пресной воды, в то время как все реки — не более 1,2 тыс. км^3.

Таким образом, вода находится на Земле в постоянном движении. Среднее время ее пребывания в атмосфере оценивается 10 сутками, хотя и меняется с широтой местности. Для полярных широт оно может достигать 15, а в средних — 7 суток. Смена воды в реках происходит в среднем 30 раз в год, т. е. каждые 12 дней. Влага, содержащаяся в почве, обновляется за 1 год. Воды проточных озер обмениваются за десятки лет, а непроточных за 200—300 лет. Воды Мирового океана обновляются в среднем за 3000 лет. Из этих цифр можно получить представление о том, сколько времени необходимо для самоочистки водоемов. Нужно лишь иметь в виду, что если река вытекает из загрязненного озера, то время ее самоочистки определяется временем самоочистки озера.

Круговорот воды — исключительно важный процесс. Он обеспечивает сушу пресной водой, которая постоянно возобновляется. В процессе этого круговорота вода разрушает и растворяет твердые породы на суше и переносит их в другие места с образованием наносов. Конечно, в процессы разрушения и видоизменения поверхности Земли внесли свою лепту также ветер и вулканические извержения, солнечное воздействие и землетрясения, а позднее и живые организмы.

Таким образом, в жизни нашей планеты вода играла важную роль транспортного средства в геологических превращениях. Подземные воды постоянно ведут раз-

рушительную и созидательную работу, формируя месторождения полезных ископаемых. Однако период наблюдения человечества за геологическими процессами столь короток, что изменения практически не заметны.

Вода в организме человека. Не очень легко представить, что человек примерно на 65 % состоит из воды. С возрастом содержание воды в организме человека уменьшается. Эмбрион состоит из воды на 97 %, в теле новорожденного содержится 75 %, а у взрослого человека — около 60 %.

В здоровом организме взрослого человека наблюдается состояние водного равновесия или водного баланса. Оно заключается в том, что количество воды, потребляемое человеком, равно количеству воды, выводимой из организма. Водный обмен является важной составной частью общего обмена веществ живых организмов, в том числе и человека. Водный обмен включает процессы всасывания воды, которая поступает в желудок при питье и с пищевыми продуктами, распределение ее в организме, выделения через почки, мочевыводящие пути, легкие, кожу и кишечник. Следует отметить, что вода также образуется в организме вследствие окисления жиров, углеводов и белков, принятых с пищей. Такую воду называют метаболической. Слово метаболизм происходит от греческого, что означает перемена, превращение. В медицине и биологической науке метаболизмом называют процессы превращения веществ и энергии, лежащие в основе жизнедеятельности организмов. Белки, жиры и углеводы окисляются в организме с образованием воды H_2O и углекислого газа (диоксида углерода) CO_2. При окислении 100 г жиров образуется 107 г воды, а при окислении 100 г углеводов — 55,5 г воды. Некоторые организмы обходятся лишь метаболической водой и не потребляют ее извне. Примером является ковровая моль. Не нуждаются в воде в природных условиях тушканчики, которые водятся в Европе и Азии, и американская кенгуровая крыса. Многие знают, что в условиях исключительно жаркого и сухого климата верблюд обладает феноменальной способностью долгое время обходиться без пищи и воды. Например, при массе 450 кг за восьмидневный переход по пустыне верблюд может потерять 100 кг в массе, а потом восстановить их без последствий для организма. Установлено, что его организм использует воду, содержащуюся в жидкостях тканей и связок, а не крови, как это происходит с человеком. Кроме того, в горбах верблюда содержится жир, который служит одновременно запасом пищи и источником метаболической воды.

Общий объем воды, потребляемый человеком в сутки при питье и с пищей, составляет 2—2,5 л. Благодаря водному балансу столько же воды и выводится из организма. Через почки и мочевыводящие пути удаляется около 50—60 % воды. При потере организмом человека 6—8 % влаги сверх обычной нормы повышается температура тела, краснеет кожа, учащается сердцебиение и дыхание, появляется мышечная слабость и головокружение, начинается головная боль. Потеря 10 % воды может привести к необратимым изменениям в организме, а потеря 15—20 % приводит к смерти, поскольку кровь настолько густеет, что с ее перекачкой не справляется сердце. В сутки сердцу приходится перекачивать около 10 000 л крови. Без пищи человек может прожить около месяца, а без воды — всего лишь несколько суток. Реакцией организма на нехватку воды является жажда. В этом случае ощущение жажды объясняют раздражением слизистой оболочки рта и глотки из-за большого понижения влажности. Существует и другая точка зрения на механизм формирования этого ощущения. В соответствии с ней сигнал о понижении концентрации воды в крови на клетки коры головного мозга подают нервные центры, заложенные в кровеносных сосудах.

Водный обмен в организме человека регулируется центральной нервной системой и гормонами. Нарушение функции этих регуляторных систем вызывает нарушение водного обмена, что может приводить к отекам тела. Конечно, различные ткани человеческого организма содержат различное количество воды. Самая богатая водой ткань — стекловидное тело глаза, содержащее 99 %. Самая же бедная — эмаль зуба. В ней воды всего лишь 0,2 %. Много воды содержится в веществе мозга.

Регулятор климата. Океаны и моря являются регуляторами климата в отдельных частях земного шара. Суть этого заключается не только в океанических течениях, которые переносят теплую воду из экваториальных районов в более холодные (течение Гольфстрим, а также Японское, Бразильское, Восточно-Австралийское), но и противоположные им холодные течения — Канарское, Калифорнийское, Перуанское, Лабрадорское, Бенгальское. Вода обладает очень высокой теплоемкостью. Для нагревания 1 $м^3$ воды на 1° требуется энергия, которая

позволяет нагреть на такую же температуру 3000 м^3 воздуха. Естественно, что при охлаждении водоемов эта теплота передается в окружающее пространство. Поэтому в районах, прилегающих к морским бассейнам, редко бывают большие перепады температур воздуха в летнее и зимнее время. Водные массы сглаживают эти перепады — осенью и зимой вода подогревает воздух, а весной и летом охлаждает.

Другой важной функцией океанов и морей является регулирование содержания в атмосфере углекислого газа (диоксида углерода). Его относительное содержание в атмосфере невелико и составляет всего лишь 0,03—0,04 %. Однако общая масса, заключающаяся в атмосфере, очень большая — 2000—2500 млрд. т. В связи с развитием энергетики, промышленности и транспорта сжигается огромное количество угля и нефтепродуктов. Основным продуктом их окисления является CO_2. Учеными установлено, что атмосферный CO_2 обладает способностью задерживать, т. е. не пропускать в космическое пространство, тепловое излучение Земли («парниковый эффект»). Чем больше CO_2 в атмосфере, тем теплее климат Земли. Общее потепление климата может привести к катастрофическим последствиям. В результате потепления усилится таяние льдов на полюсах планеты и в горных районах, что приведет к повышению уровня Мирового океана и к затоплению огромных площадей суши. Подсчитано, что если расплавить все ледники Гренландии и Антарктиды, то уровень океана поднимется почти на 60 м. Нетрудно догадаться, что тогда Санкт-Петербург и многие приморские города окажутся под водой.

Важным регулятором содержания CO_2 в атмосфере является растительный покров Земли. В результате фотосинтеза растения превращают CO_2 в клетчатку и освобождают кислород:

$$CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Уместно отметить, что растения — основные поставщики атмосферного кислорода, а его источником прямо или косвенно является вода. Ежегодное продуцирование кислорода земной растительностью планеты составляет 300 млрд. т.

Основную роль в регулировании содержания CO_2 в атмосфере играют океаны. Между Мировым океаном и атмосферой Земли устанавливается равновесие: углекислый газ CO_2 растворяется в воде, превращаясь в угольную

кислоту H_2CO_3, и далее превращается в донные карбонатные осадки. Дело в том, что в морской воде содержатся ионы кальция и магния, которые с карбонатным ионом могут превращаться в малорастворимый карбонат кальция $CaCO_3$ и магния $MgCO_3$. Многие морские организмы извлекают первую соль из морской воды и строят из нее панцири. При отмирании этих организмов за большие периоды времени на дне образуются огромные скопления панцирей. Так формируются залежи мела, а в результате вторичных геологических превращений — залежи известняков, часто в виде бутовых плит. Как мел, так и бутовый камень широко используют в строительном деле.

Около половины поступающего в океан углекислого газа концентрируется в виде карбоната кальция в коралловых рифах. Кораллы также являются скелетами особых полипов — придонных морских беспозвоночных организмов. Цвет коралла зависит от состава и количества включенного в него органического вещества. Меньшую роль в окраске коралла играют ионы металлов. Обычно соли железа окрашивают кораллы в красный, оранжевый и коричневый цвета, а соли марганца — в серый цвет. В последние годы из белых кораллов японские стоматологи стали изготавливать искусственные зубы. Они не окисляются и не разрушают ткани ротовой полости. Иногда белые кораллы используют в качестве заменителей кости. Коралл не отчуждается организмом и приживается лучше, чем инородные кости, металлы или пластмасса. Ноздреватая структура коралла постепенно заполняется новообразованной костной тканью и становится довольно прочной.

Трудно представить, какой была бы наша планета, если бы океаны не связывали атмосферный углекислый газ.

Одному зеленому покрову Земли невозможно было бы справиться с задачей удержания примерно на одном и том же уровне содержания CO_2 в атмосфере. Подсчитано, что наземные растения для построения своего тела ежегодно потребляют из атмосферы 20 млрд. т CO_2, а обитатели океанов и морей извлекают из воды 155 млрд. т в пересчете на CO_2.

Не менее важным веществом в создании «парникового эффекта», чем CO_2, является атмосферная вода. Она также перехватывает и поглощает тепловое излучение Земли. Однако в атмосфере ее гораздо больше,

чем углекислого газа. Атмосферную влагу, особенно в виде облаков, иногда сравнивают с «одеялом» планеты. Многие замечали, при ясном и безоблачном небе ночи бывают холоднее, чем в облачную погоду. Согласитесь, что сравнение с одеялом довольно образное и точное.

Пресная вода. Вероятно, многие не в полной мере осознают истинное значение воды для человека. Это особенно справедливо для жителей северных районов нашей страны, где пресная вода имеется в относительном достатке. Однако то же самое нельзя сказать о жителях засушливых районов среднеазиатских республик. Там с детства человек умеет ценить и беречь воду, поскольку он знает, что без воды нет жизни. Несмотря на то что вода — самое распространенное на Земле вещество, запасы пресной воды довольно ограниченны. Они составляют около 20 тыс. $км^3$ на год. При норме водоснабжения 1000 т воды в год (с учетом промышленности и сельского хозяйства) на человека этого количества может хватить на 20 млрд. человек. В настоящее время население нашей планеты составляет около 6 млрд. Демографы считают, что 20 млрд. оно достигнет в 2100 г. Таким образом, природной пресной воды будет явно недостаточно. С учетом того, что источники пресной воды распределены на Земле неравномерно, в некоторых странах уже сегодня ощущается острая нехватка пресной воды. Для других регионов мира при относительном достатке пресной воды возникла проблема недостатка чистой воды, поскольку водоемы оказались загрязненными промышленными отходами и бытовыми стоками. До поры до времени природа сама справлялась с задачей очистки загрязненных человеком вод. Однако с ростом промышленного производства и с концентрацией населения в городах природе стало все труднее справляться с этой задачей. В связи с этим возникла необходимость в строительстве более совершенных и более производительных, но и более дорогих очистных сооружений.

К основным потребителям пресной воды относятся: сельское хозяйство (70 %), промышленность, включая энергетику (20 %) и коммунальное хозяйство (~ 10 %). В промышленном производстве наиболее водоемкими являются химическая, целлюлозно-бумажная и металлургическая промышленность. Так, на изготовление 1 т синтетического волокна расходуется 2500—5000, пластмассы — 500—1000, бумаги — 400—800, стали и чугуна — 160—200 $м^3$ воды. Опыт показывает, что на бытовые нужды житель благоустроенного города расходует 200—300 л воды в день. Распределение потребления воды в среднем следующее: на приготовление пищи и питье расходуется всего лишь 5 %, в смывном бачке туалета — 43, для ванны и душа — 34, на мытье посуды — 6, на стирку — 4, на уборку помещения — 3 %.

Для приготовления пищи и в качестве питьевой может быть использована природная вода, если она не содержит вредных микроорганизмов, а также вредных минеральных и органических примесей, если она прозрачна, бесцветна и не имеет привкуса и запаха. В соответствии с Государственным стандартом содержание минеральных примесей не должно превышать 1 г/л. Кислотность воды в единицах pH должна быть в пределах 6,5—9,5. Концентрация нитратного иона не должна превышать 50 мг/л. Естественно, что она должна также отвечать бактериологическим требованиям и иметь допустимые показатели на токсичные химические соединения. Этим требованиям наиболее часто удовлетворяет колодезная и родниковая вода. Однако в больших количествах найти воду, отвечающую Государственному стандарту, трудно. Поэтому ее приходится очищать на специальных станциях. Основными стадиями очистки являются фильтрование (через слой песка) и обработка окислителями (хлором или озоном). В некоторых случаях приходится применять коагуляцию. Для этого используют сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$. В слабощелочной среде, создаваемой карбонатами кальция, под действием воды эта соль гидролизуется и из нее получается хлопьевидный осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, а также сульфат кальция $CaSO_4$ в соответствии с уравнением

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CaSO_4\downarrow + 6CO_2$$

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ вначале образуется в виде мелких коллоидных частиц, которые со временем объединяются в более крупные. Этот процесс называют коагуляцией. При коагуляции хлопья $Al(OH)_3$ захватывают взвешенные примеси и сорбируют на своей развитой поверхности органические и минеральные вещества.

С давних пор для стерилизации питьевой воды использовалось простое кипячение, а древние греки добавляли в воду сухое вино, что создавало кислую среду, в которой погибали многие болезнетворные микробы.

Питьевая вода должна содержать небольшие коли-

чества растворенных солей и газов. В зависимости от них в различных местах вода отличается по вкусу. Макрокомпонентами химического состава поверхностных и некоторых подземных вод считают ионы Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-. Ионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} в заметных количествах содержатся только в локальных подземных водах, характеризующихся кислой средой. Кремниевая кислота H_2SiO_3 является преобладающим компонентом в некоторых типах грунтовых и поверхностных вод с очень малой минерализацией, а также в термальных водах. Границей между пресной и минеральной водой считается содержание минеральных химических соединений в количестве 1 г/л.

Природные воды, содержащие соли, растворенные газы, органические вещества в более высоких концентрациях, чем питьевая, называют минеральными. Некоторые из минеральных вод содержат биологически активные компоненты: CO_2, H_2S, некоторые соли (например, сульфаты натрия и магния), соединения мышьяка, радиоактивные элементы (например, радон) и др. Поэтому минеральные воды с давних пор использовали в качестве лечебного средства. В настоящее время минеральные воды делят на лечебные, лечебно-столовые и столовые.

Лечебные минеральные воды проявляют свое действие в одних случаях при наружном, а в других — при внутреннем применении. Конечно, воды, пригодные для внутреннего применения, иногда оказываются полезными и при наружном использовании. В качестве лечебных вод широко известны сероводородные (например, воды в районе курорта Мацеста), в качестве лечебно-столовой воды наиболее известна «Боржоми», а в качестве столовых вод — «Нарзан» и «Ессентуки № 20». В различных районах нашей страны как столовые широко используют разные местные минеральные воды, например, в Санкт-Петербурге известна вода «Полюстрово». Перед разливом в бутылки столовые минеральные воды обычно дополнительно насыщают углекислым газом до концентрации 3—4 %.

Дистиллированная вода, полученная конденсацией пара, практически не содержит солей и растворенных газов и потому неприятна на вкус. Кроме того, при продолжительном употреблении она даже вредна для организма. Это связано с вымыванием из клеток тканей желудка и кишечника содержащихся в них солей и

микроэлементов, которые необходимы для нормального функционирования организма.

Поскольку вода является очень хорошим растворителем, в природе она всегда содержит растворенные вещества, так как не существует абсолютно нерастворимых веществ. Их количество и характер зависят от состава пород, с которыми вода находилась в контакте.

Наименьшее количество примесей и растворенных веществ содержится в дождевой воде. Однако даже она содержит растворенные газы, соли и твердые частицы. Соли, содержащиеся в дождевой воде, имеют свое происхождение из океанов и морей. Лопающиеся пузырьки на поверхности океанов выбрасывают в атмосферу довольно большое количество солей. Они захватываются потоками воздуха (особенно в штормовую погоду) и распределяются в атмосфере. Твердый остаток, который образуется при испарении дождевой воды, — это частички пыли, захваченные капельками дождя. Из 30 л дождевой воды при испарении остается примерно 1 г сухого остатка. Растворенными газами являются как основные компоненты воздуха, так и загрязнения, встречающиеся в данном районе. Состав дождевых осадков над морем согласуется с правилом, согласно которому он идентичен тому, что получается при добавлении к 1 л дистиллированной воды 1,5 мл морской воды.

Получение высокочистой воды — весьма сложная задача. Поскольку она хранится в каком-то сосуде, в ней должны быть примеси материала этого сосуда (будь то стекло или металл). Для прецизионных научных исследований наиболее чистую воду получают методом ректификации (перегонкой) дистиллированной воды во фторопластовых колоннах.

Как уже было отмечено, основные запасы пресной воды на Земле сосредоточены в ледниках. Поскольку опреснение морской воды требует больших энергетических затрат и стоит очень дорого, разработаны проекты транспортировки айсбергов из районов Северного и Южного полюсов к месту потребления и превращения льда в пресную воду. Однако пока эти проекты не были осуществлены.

Крупными резервуарами пресной воды являются болота. По некоторым оценкам в болотах содержится воды столько же, сколько и в озерах. Существует широко распространенное мнение, что болотная вода непригодна для питья. Ее часто называют «гнилой». По-видимому,

отпугивающим аргументом выступает цвет болотной воды. Однако исторические записи свидетельствуют о том, что в далеком прошлом болотной водой заправляли корабли, отправляющиеся в далекие плавания. Такая вода долго сохраняла свои питьевые качества. Считают, что причиной этого служили содержащиеся в ней фенолы, которые играли стерилизующую роль. Заметим, что сам фенол (карболовая кислота) широко используют в медицине как антисептическое средство.

Еще в глубокой древности было известно, что вода, находящаяся в контакте с металлическим серебром, приобретает целебные свойства. Древние индусы обеззараживали воду погружением в нее пластинок из металлического серебра. В русской православной церкви прихожане получают «святую» воду, которая выдерживается в серебряных сосудах. В некоторых странах существовал обычай при освящении колодцев бросать в них серебряные монеты. Поскольку эти наблюдения были сделаны разными народами и в различных частях света, должна быть объективная причина проявления особых свойств «серебряной» воды. В настоящее время существует широко распространенное мнение, что активным началом этой воды являются не атомы серебра, а ионы Ag^+. Есть экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что эти ионы способны проникать внутрь клеток бактерий и нарушать их жизнедеятельность. Эффективность уничтожения бактерий в воде, содержащей следы ионов серебра, чрезвычайно высокая — в 1750 раз выше, чем действие карболовой кислоты. Бактерицидность «серебряной» воды сохраняется в течение многих месяцев.

Читатель может сделать правильный вывод, что пользоваться столовыми приборами, изготовленными из серебра, не только приятно, но и полезно.

Статистика, охватившая многие страны мира, показывает, что 80 % всех заболеваний связано с плохим качеством питьевой воды и нарушением санитарно-гигиенических норм водоснабжения. И еще одна цифра — от болезней, связанных с водой, страдает треть населения планеты, т. е. 2 млрд. человек. После этих цифр так и хочется сказать: «будьте осторожны» и «берегите воду от загрязнений».

Влажность воздуха. Важной характеристикой состояния атмосферы является влажность воздуха или, что то же самое, степень насыщения воздуха водяными

парами. Она выражается отношением содержания водяных паров в воздухе к их содержанию при насыщении воздуха при данной температуре. Поэтому правильнее говорить не просто о влажности, а об относительной влажности. При насыщении воздуха водяными парами вода в нем больше не испаряется. Для человека наиболее благоприятная влажность воздуха 50 %. На влажность, как и на многое другое, распространяется правило: слишком много и слишком мало — одинаково нехорошо. Действительно, при повышенной влажности человек острее ощущает низкие температуры. Многие могли убедиться, что сильные морозы при низкой влажности воздуха переносятся легче, чем не столь сильные, но при высокой влажности. Дело в том, что пары воды, так же как и жидкая вода, обладают гораздо большей теплоемкостью, чем воздух. Поэтому во влажном воздухе тело отдает в окружающее пространство больше теплоты, чем в сухом. В жаркую погоду высокая влажность опять же вызывает дискомфорт. В этих условиях уменьшается испарение влаги с поверхности тела (человек потеет), а значит, тело хуже охлаждается и, следовательно, перегревается. В очень сухом воздухе тело теряет слишком много влаги и, если не удается ее восполнить, это сказывается на самочувствии человека.

Влажность воздуха влияет на сохранность вещей и изделий из различных материалов. Для музеев, картинных галерей и книгохранилищ абсолютно сухая атмосфера столь же опасна, как и переувлажненная. Поддержание необходимой концентрации водяных паров (определенной влажности) обеспечивается с помощью кондиционеров воздуха или помещением экспонатов в витрины.

Для изделий из металла рекомендуется низкая относительная влажность. Считают, что железо лучше сохраняется при 20 %-ной влажности, а медь и бронза — при 30 %-ной.

Наилучшая сохранность изделий из дерева достигается при 50—55 %-ной влажности, т. е. в условиях наиболее комфортных для человека.

Абсолютно сухого воздуха практически не бывает. В нем всегда присутствует влага хотя бы в следовых количествах. Оказывается, что ничтожные количества воды иногда могут сильно влиять на химические свойства многих веществ. В 1913 г. английским химиком Бейкером было установлено, что жидкости, осушенные в тече-

ние девяти лет в запаянных ампулах, кипят при гораздо более высоких температурах, чем указано в справочниках. Например, бензол начинает кипеть при температуре на 26° выше обычной, а этиловый спирт — на 60, бром — на 59, а ртуть — без малого на 100°. Температура замерзания этих жидкостей повысилась. Влияние следов воды на эти физические характеристики до сих пор не нашли удовлетворительного объяснения. В настоящее время известно, что тщательно высушенные газы NH_3 и HCl не образуют хлорида аммония, а сухой NH_4Cl в газовой фазе не диссоциирует на NH_3 и HCl при нагревании. Кислотный триоксид серы в сухих условиях не взаимодействует с основными оксидами CaO, BaO, CuO, а щелочные металлы не реагируют ни с безводной серной кислотой, ни с безводными галогенами.

В хорошо высушенном кислороде уголь, сера, фосфор горят при температуре, на много превышающей температуру их горения в неосушенном воздухе. Считают, что влага играет каталитическую роль в этих химических реакциях.

Влажность воздуха измеряют при помощи психрометра и волосяного гигрометра. Первый состоит из двух термометров. Рабочий баллон одного из них обернут батистовой тканью, смоченной водой. Влажность определяется по разности показаний сухого и смоченного термометров. При большой влажности разность температур небольшая, а при малой влажности разность температур высокая. Чем меньше влажность воздуха, тем больше испарение воды и тем сильнее охлаждение баллона этого термометра. Рабочей частью гигрометра является человеческий волос, имеющий на своей поверхности многочисленные микроскопические поры. Если волос обезжирить, то в его порах может конденсироваться вода. При увеличении влажности поры полнее заполняются водой. Это приводит к расширению пор, увеличению их объема и волос растягивается. Когда влажность воздуха уменьшается, происходит испарение влаги и волос сжимается.

Из пересыщенного водяными парами воздуха образуется туман. Он состоит из мельчайших капелек воды размером от 0,0001 до 0,1 мм. Капельки воды легче конденсируются на твердых частичках, находящихся в воздухе в виде пыли. Особенно хорошими центрами конденсации являются частицы углерода, содержащиеся

в дыме. Знаменитые лондонские туманы были обязаны влажному морскому воздуху и многочисленным фабрикам и заводам, выделявшим в атмосферу много дыма. Туман иногда оказывает важную услугу сельскохозяйственным культурам, уберегая их от заморозков. Для защиты садов во время цветения от заморозков иногда создают искусственные туманы. Хлорид кальция $CaCl_2$ обладает большой способностью притягивать влагу. Его распылением в воздухе и создают искусственные туманы.

На данном принципе основаны процессы образования искусственного дождя. Для этого в тучи вводят затравки, на которых происходит конденсация воды или кристаллизация льда. Крупные градины получаются в том случае, если кристаллизация происходит на малом количестве центров. Если в тучу будет введено много затравок, то получатся мелкие кристаллы льда (они не могут вырасти, так как вся вода будет закристаллизована), которые при падении на землю часто успевают расплавиться и превратиться в дождь. В качестве широко распространенных затравок служат иодид серебра AgI, иодид свинца PbI_2 и другие вещества. Для широкого применения эти соли довольно дороги. Однако град может привести к гораздо большим экономическим потерям.

В республиках Средней Азии батареи градобойных зенитных пушек — картина весьма обычная. Из них в прямом смысле расстреливают грозовые тучи и таким образом спасают урожай от гибели.

Кроме дождя и града атмосферные осадки также выпадают в виде снега. Причудливые формы снежинок издавна привлекали внимание человека. Оказалось, что их форма, размер и характер зависят от вида и высоты облаков, в которых они образовались, от температуры тех слоев атмосферы, которые снежинкам пришлось пересечь при падении на землю. По виду снежинок метеорологи судят о погоде в верхних слоях атмосферы в дни, когда снегопад не позволяет вести наблюдения.

Лед. Вода — удивительное вещество. В отличие от других аналогичных соединений она имеет много аномалий. К ним относятся необычно высокая температура кипения и теплота парообразования. Вода характеризуется высокой теплоемкостью, которая позволяет использовать ее в качестве теплоносителя в теплоэнергети-

ческих установках. В природе это свойство проявляется в смягчении климата вблизи больших водоемов. Необычно высокое поверхностное натяжение воды обусловило ее хорошую способность смачивать поверхности твердых тел и проявлять капиллярные свойства, т. е. способность подниматься вверх по порам и трещинам пород и материалов вопреки земному притяжению.

Весьма редкое свойство воды проявляется при ее превращении из жидкого состояния в твердое. Этот переход связан с увеличением объема, а следовательно, с уменьшением плотности.

Ученые доказали, что вода в твердом состоянии имеет ажурное строение с полостями и пустотами. При плавлении они заполняются молекулами воды, поэтому плотность жидкой воды оказывается выше плотности твердой. Поскольку лед легче воды, то он плавает на ней, а не опускается на дно. Это играет в природе очень важную роль. Если бы плотность льда была выше, чем воды, то, появившись на поверхности вследствие охлаждения воды холодным воздухом, он погружался бы на дно и в результате весь водоем должен был бы промерзнуть. Это катастрофически сказалось бы на жизни многих организмов водоемов.

Способность воды расширяться при замерзании приносит много хлопот в быту и технике. Практически каждый человек был свидетелем того, что замерзшая вода разрывает стеклянную емкость, будь то бутылка или графин. Гораздо большую неприятность доставляет промерзание водопровода, так как при этом почти неизбежным результатом являются лопнувшие трубы. По этой же причине в предстоящую морозную ночь вода сливается из радиаторов охлаждения автомобильных двигателей.

Поскольку вода при замерзании увеличивается в объеме, то в соответствии с принципом Ле Шателье увеличение давления должно приводить к плавлению льда. Действительно, это наблюдается на практике. Хорошее скольжение коньков на льду обусловливается именно этим обстоятельством. Площадь лезвия конька невелика, поэтому давление на единицу площади большое и лед под коньком подплавляется.

Интересно, что если над водой создать высокое давление и затем ее охладить до замерзания, то образующийся лед в условиях повышенного давления плавится не при 0 °С, а при более высокой температуре.

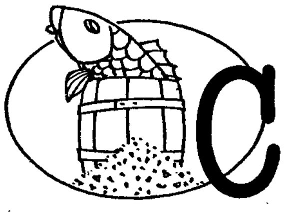
Так, лед, полученный при замерзании воды, который находится под давлением 20 000 атм, в обычных условиях плавится только при 80 °С.

Еще одна аномалия жидкой воды связана с неравномерным изменением ее плотности при изменении температуры. Уже давно установлено, что наибольшей плотностью вода обладает при температуре +4 °С. При охлаждении воды в водоеме более тяжелые поверхностные слои тонут, в результате чего происходит хорошее перемешивание теплой и более легкой глубинной воды с поверхностной. Погружение поверхностных слоев происходит лишь до тех пор, пока вода в водоеме охлаждается до +4 °С. После этого порога плотность более холодных поверхностных слоев не увеличивается, а уменьшается и они плавают на поверхности не погружаясь. При охлаждении ниже 0 °С эти поверхностные слои превращаются в лед.

Еще раз хотелось бы отметить, что чистая пресная вода — большая ценность и, к сожалению, ее природные ресурсы исчерпаемы. Воду нужно беречь и защищать от загрязнений, помня, что она — важная составная часть среды обитания человека. Подсчитано, что в нашей стране в водопроводной сети и ее арматуре за счет утечек в среднем теряется от 20 до 30 % водопроводной воды. В некоторых странах разрабатываются водосберегающие технологии в бытовом водопользовании. Например, в Швеции сконструировано устройство и разработан способ удаления отходов в туалете с помощью сжатого воздуха и лишь небольшого количества воды. Созданы краны в умывальниках, которые автоматически отключают воду, когда человек отводит от него руки. Утечки воды иногда затапливают подвальные помещения и тем самым изменяют экологическую обстановку дома, района или даже города в целом. Массовое затопление подвалов в некоторых городах уже привело к появлению городских комаров — новой разновидности этих насекомых. Они размножаются не только летом, но и зимой и мигрируют по системам вентиляции, мусоропроводам, лестничным клеткам, создавая много неудобств жильцам таких домов.

Утечки вне домов на магистральных водопроводах приводят к снижению несущей способности грунтов, вызывают развитие оползней, создают подземные вымоины, что приводит к провалам грунта и иногда к разрушению зданий и сооружений.

ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ



С уверенностью можно сказать, что, по крайней мере, одно химическое соединение в довольно чистом виде имеется в каждом доме, в каждой семье. Это — поваренная соль или как ее называют химики — хлорид натрия NaCl. Известно, что, уходя из таежного приюта, для случайных путников охотники непременно оставляют спички и соль. Поваренная соль совершенно необходима для жизнедеятельности организма человека и животных. Недостаток этой соли приводит к функциональным и органическим расстройствам: могут возникать спазмы гладкой мускулатуры, иногда поражаются центры нервной системы. Длительное солевое голодание может привести к гибели организма. Суточная потребность в поваренной соли взрослого человека составляет 10—15 г. В условиях жаркого климата потребность в соли возрастает до 25—30 г. Это связано с тем, что хлорид натрия выводится из организма с потом и для восстановления утрат в организм нужно вводить больше соли. При работе в горячих цехах и в условиях сухого и жаркого климата врачи рекомендуют пить подсоленную воду (0,3—0,5 %-ный раствор поваренной соли), так как соль способствует удержанию воды в тканях.

Если не давать животному пищи, то через какое-то время оно погибнет от истощения организма. Если животное кормить без ограничения, но обессоленной пищей, то оно умрет еще быстрее. Дело в том, что поваренная соль служит источником образования в желудке соляной (хлороводородной) кислоты, которая является составной частью желудочного сока. Суточное количество желудочного сока взрослого человека достигает 2 л. Его кислотность характеризуется значением pH, равным 1,5—2,0.

При пониженной кислотности врачи прописывают пациенту слабый водный раствор соляной (хлороводородной) кислоты, а при повышенной кислотности он испытывает изжогу и ему рекомендуют принимать питьевую

соду. Она нейтрализует избыток кислоты в соответствии с уравнением

$$HCl + NaHCO_3 = NaCl + CO_2 + H_2O$$

Пищевые белки, поступающие в желудок, под действием фермента (биологического катализатора) пепсина расщепляются на отдельные составляющие аминокислоты или блоки этих аминокислот. Из них синтезируется белок, присущий данному организму. Фермент пепсин образуется из другого фермента — пепсиногена. Для превращения пепсиногена в пепсин необходима соляная кислота. При ее недостатке в желудочном соке переваривание и усвоение белков не происходит или идет в малой степени. Соляная кислота также участвует в образовании гормона секретина и некоторых других гормонов, стимулирующих деятельность поджелудочной железы. Кроме того, она способствует переходу пищевых масс из желудка в двенадцатиперстную кишку и обезвреживанию микробов, попадающих в желудок из внешней среды.

Однако хлорид натрия нужен организму человека или животного не только для образования соляной кислоты в желудочном соке. Эта соль входит в тканевые жидкости и в состав крови. В последней ее концентрация равна 0,5—0,6 %.

Водные растворы NaCl в медицине используют в качестве кровезамещающих жидкостей после кровотечений и при явлениях шока. Уменьшение содержания NaCl в плазме крови приводит к нарушению обмена веществ в организме.

Не получая NaCl извне, организм отдает его из крови и тканей.

Хлорид натрия способствует задерживанию воды в организме, что, в свою очередь, приводит к повышению артериального давления. Поэтому при гипертонической болезни, ожирении, отеках врачи рекомендуют снижать суточное потребление поваренной соли. Избыток в организме NaCl может вызвать острое отравление и привести к параличу нервной системы.

Организм человека быстро реагирует на нарушение солевого баланса появлением мышечной слабости, быстрой утомляемостью, потерей аппетита, возникновением неутолимой жажды.

Поваренная соль обладает хотя и слабыми, но антисептическими свойствами. Развитие гнилостных бактерий

прекращается лишь при ее содержании в 10—15 %. Это свойство широко используют в пищевой промышленности и при сохранении пищевых продуктов в домашних условиях.

Нам трудно представить, что в прошлом во многих странах соль служила существенным источником пополнения казны, была важным предметом торговли. Из-за соли велись кровопролитные войны между соседними народами, а по причине непомерно высоких налогов, устанавливаемых на соль, происходили народные восстания (соляные бунты). Например, такой бунт произошел в Москве весной 1648 г. Этому послужил повышенный налог на соль, введенный царем Алексеем Михайловичем. Этот бунт окончился благополучно. Правительство, напуганное размахом волнений (из Москвы бунт перекинулся на Сольвычегодск, Устюг Великий, Соликамск), снизило уровень налога. Многие народные волнения в Китае, других странах Азии, в Европе кончались не столь благополучно.

В некоторых странах соль выполняла даже роль денежной единицы. Венецианский путешественник Марко Поло, посетивший Китай в 1286 г., описал использовавшиеся там монеты из кристаллов каменной соли. Особое распространение денежной единицы из соли получило во многих районах Центральной Африки. В Эфиопии стандартные бруски каменной соли были в ходу в качестве денежной единицы еще в XIX в. Многочисленные исторические документы свидетельствуют о том, что римским воинам, а затем и крестоносцам нередко жалование выплачивали солью. Ученые считают, что, возможно, с этим связано происхождение французского слова «салер» (жалование) и итальянского «сольди» (мелкая монета).

Организм первобытного человека получал необходимую соль с пищей животного происхождения. Однако потребности организма заставляли искать ее в более концентрированном виде. Давно было обнаружено, что некоторые растения имеют приятный соленый вкус. Такие растения сушились, а затем сжигались в костре. Получающуюся золу использовали в качестве приправы к пище.

Позднее люди научились поливать горящие в костре куски дерева соленой водой из моря или озера и оставшуюся золу также использовать в пищу.

Уже за две тысячи лет до н. э. китайцы научились

получать поваренную соль выпариванием морской воды. Способ извлечения соли из морской воды выпариванием независимо был изобретен также в различных других странах. Вначале он появился в странах с сухим и жарким климатом — в Индии, Греции, Риме. Позднее таким способом соль стали добывать во Франции, Испании, в Крыму. На севере нашей страны морская вода выпаривалась (варилась) в больших чанах, а источником энергии служили дрова. Однако в северных районах, в частности на берегах Белого моря, было и существенное усовершенствование способа извлечения соли из морской воды.

Поморы давно заметили, что при замерзании морской воды лед получается несоленым, а оставшаяся незамерзшая вода становится гораздо солонее. Расплавляя лед, можно получать пресную воду из морской, а из рассола вываривали поваренную соль с меньшими энергетическими затратами.

Все, кто пробовал на вкус морскую воду, помнят, что она имеет горьковатый привкус и мало похожа на водный раствор поваренной соли. Это означает, что в морской воде кроме хлорида натрия содержатся другие соли. Опять же, кому доводилось быть на различных морях, помнят, что по вкусу, плотности, по раздражающему действию на глаза воды отличаются, а значит, они имеют разный состав. Тем не менее среднее содержание (мас. доля, %) солей в морской воде выглядит следующим образом: $NaCl$ — 77,8, $MgCl_2$ — 10,9, $MgSO_4$ — 4,7, KCl, K_2SO_4 — 2,5, $CaCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$ — 0,3, другие соли — 0,2.

При испарении морской воды при температурах 20—35 °C вначале выделяются наименее растворимые соли — карбонаты кальция, магния и сульфат кальция. Затем выпадают более растворимые соли — сульфаты натрия и магния, хлориды натрия, калия, магния и после них сульфаты калия и магния. Порядок кристаллизации солей и состав образующихся осадков может несколько изменяться в зависимости от температуры, скорости испарения и других условий. При испарении морской воды в естественных условиях последовательно образуются следующие минералы:

Кальцит $CaCO_3$	Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Магнезит $MgCO_3$	Ангидрит $CaSO_4$
Доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$	Глауберит $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
Несквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	Тенардит Na_2SO_4

Мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Астраханит $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
Галит $NaCl$
Сильвин KCl
Карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и другие сульфаты магния
Каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$
Бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Несмотря на то что этот список минералов большой, нужно помнить, что основная масса принадлежит хлориду натрия. При варке соли испарение рассола проводят не досуха и оставшийся богатый солями магния раствор отбрасывают.

Горьковатый вкус морской возы обусловлен именно солями магния.

Многие знают, что поваренная соль, находящаяся на влажном воздухе, отсыревает.

Чистый хлорид натрия — негигроскопичное вещество, т. е. не притягивает влагу. Гигроскопичны хлориды магния и кальция. Их примеси почти всегда содержатся в поваренной соли и благодаря им происходит поглощение влаги.

В удаленных от моря районах иногда встречаются подземные соляные источники. Люди издавна использовали их для вываривания соли. В нашей стране уже со времени владычества татарского хана Батыя и его потомков поваренная соль добывалась из озер Нижнего Поволжья, с сухим и жарким климатом. В созвездии соляных озер этого района особенно выделяются озера Эльтон и Баскунчак. Промышленная эксплуатация озера Эльтон осуществляется более полутора веков. Свежеосажденная соль за многие геологические периоды преобразовалась в осадочную породу — монолит каменной соли. Окраска и прозрачность последней зависит от характера примесей.

Исследования озера Эльтон показали, что его донная толща состоит из двух мощных пластов каменной соли, разделенных слоем глины. Толщина нижнего слоя в среднем равна 14,4 м, а верхнего, выстилающего дно, — 18,25 м. Этот слой простирается более чем на 150 км^2.

Озеро Эльтон имеет большой запас поваренной соли, но еще более богато этой солью озеро Баскунчак, которое и является в настоящее время основной сырьевой базой в Нижнем Поволжье.

В земной коре довольно часто встречаются пласты каменной соли. Считают, что они получены в результате деформации земной коры с пластами осадочных пород, образовавшихся в результате выпаривания морской воды или вод соляных озер. Каменная соль при деформациях выдавливается вверх с образованием сплошных соляных куполов, обычно имеющих в плане округлую форму и достигающих нескольких километров в диаметре. Одно из таких давно разведанных месторождений каменной соли расположено близ Илецка в Оренбургской области. Соляной купол этого месторождения простирается на 2 км в длину, 1 км в ширину и уходит вглубь также на 1 км.

В Пермской области эксплуатируется богатейшее месторождение сильвинита. Это соляная горная порода, состоящая из $NaCl$ и KCl. При его переработке на удобрение извлекается KCl, а $NaCl$ является отходом. Путем простой промывки водой (KCl растворяется лучше, чем $NaCl$) получается техническая соль с 98 %-ным содержанием.

Поваренная соль является важнейшим сырьем химической промышленности. Из нее получают соду, хлор, хлороводородную кислоту, гидроксид натрия, металлический натрий.

При изучении свойств почв ученые установили, что, будучи пропитанными хлоридом натрия, они не пропускают воду. Это открытие было использовано при строительстве оросительных каналов и водоемов. Если дно водоема покрыть слоем земли, пропитанной $NaCl$, то утечки воды не происходит. Для этой цели, конечно, применяют техническую соль. Строители используют хлорид натрия для устранения смерзания зимой земли и превращения ее в твердый камень. Для этого участки грунта, которые планируется вынимать, осенью густо посыпают $NaCl$. В этом случае в сильные морозы данные участки земли остаются мягкими.

Химики хорошо знают, что смешением мелкоизмельченного льда с поваренной солью можно получить эффективную охлаждающую смесь. Например, смесь состава 30 г $NaCl$ на 100 г льда охлаждается до температуры —20 °С. Это происходит потому, что водный раствор соли замерзает при отрицательных температурах. Следовательно, лед, имеющий температуру около 0 °С, будет плавиться в таком растворе, отнимая теплоту от окружающей среды. Это свойство смеси льда и поваренной соли могут с успехом использовать также и домохозяйки.

СПИЧКИ

Человек давно уже был знаком с чудодейственными свойствами огня, стихийно возникающего в результате удара молнии. Поэтому отыскание способов добывания огня было предпринято еще первобытным человеком. Энергичное трение двух кусков дерева — один из таких способов. Самовоспламенение древесины происходит при температуре выше 300 °С. Понятно, какие мускульные усилия необходимо приложить для локального разогревания древесины до такой температуры. И тем не менее в свое время овладение этим способом было величайшим достижением, так как использование огня позволило человеку в значительной мере снять с себя зависимость от климата, а значит, расширить пространство для существования. Высекание искр при ударе камня о кусок пирита FeS_2 и поджигание ими обуглившихся кусков дерева или растительных волокон было другим способом получения огня человеком.

Поскольку способы получения огня были несовершенны и трудоемки, человеку приходилось постоянно поддерживать горящий источник огня. Для перенесения огня в Древнем Риме использовали деревянные палочки, обмакнутые в расплав серы.

Приспособления для получения огня, основанные на химических реакциях, начали делать в конце XVIII в. Вначале это были древесные лучинки, на кончике которых в виде головки закреплялись хлорат калия (бертолетова соль $KClO_3$) и сера. Головка погружалась в серную кислоту, происходила вспышка и лучинка загоралась. Человек был вынужден хранить и обращаться с небезопасной серной кислотой, что было крайне неудобно. Тем не менее это химическое «огниво» можно рассматривать как прародитель современных спичек.

В начале XIX в. немецкий химик Деберейнер изобрел более совершенное, но и более сложное огниво. Им было установлено, что струя водорода, направленная на губчатую платину, воспламеняется на воздухе.

Губчатая платина играет роль катализатора. Для использования этого средства при получении огня в быту им был создан небольшой стеклянный прибор (по типу ранее изобретенного Киппом аппарата, носящего его имя). Водород получался приведением в контакт металлического цинка и серной кислоты. Таким образом, получение пламени и его тушение обеспечивалось поворотом крана, приводящего в контакт (или разделяющего) серную кислоту и цинк. Огниво Деберейнера можно считать прародителем современной газовой или бензиновой зажигалки.

В современной зажигалке воспламенение горючего производится под действием искры, получающейся от сгорания мельчайшей частицы «кремня», срезанной зубчатым колесиком. «Кремень» представляет собой смесь редкоземельных металлов (лантаноидов). В мелкораздробленном состоянии эта смесь пирофорна, т. е. самовоспламеняется на воздухе, образуя искру.

Однако более ранний пирофор изготавливали из смеси поташа K_2CO_3 и высушенных квасцов $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$. К нему добавляли мелкодисперсный уголь или сажу и нагревали до каления без доступа воздуха. Порошок охлаждали и помещали в герметически закрытый сосуд, откуда он мог извлекаться по мере необходимости. Для добывания огня порошок высыпался на трут, вату или тряпки и уже в воздухе воспламенялся. Считают, что при прокаливании на оставшихся частичках угля образуется мелкодисперсный металлический калий, который, окисляясь на воздухе, и служит инициатором воспламенения.

Важнейшим этапом на пути к современным спичкам было введение в состав массы спичечной головки белого фосфора (1833). Такие спички легко зажигались от трения о шероховатую поверхность. Однако при горении они создавали неприятный запах и главное, их производство было весьма вредно для рабочих. Пары белого фосфора приводили к тяжелейшему заболеванию — фосфорному некрозу костей. Прежде всего некрозу подвергались кости челюстей людей, так как фосфор проникал через кариозные зубы.

В 1847 г. было установлено, что белый фосфор при нагревании в закрытом сосуде без доступа воздуха превращается в другую модификацию — красный фосфор. Он гораздо менее летуч и практически не ядовит. Вскоре белый фосфор в головках спичек был заменен на

красный. Такие спички зажигались лишь при трении о специальную поверхность из красного фосфора, клея и других веществ. Эти спички называли безопасными или шведскими, так как фабричным способом их впервые начали изготавливать в Швеции в 1867—1869 гг.

Первая спичечная фабрика в России была зарегистрирована в 1837 г., а через семь лет их было уже восемь. В 1848 г. преподаватель химии С.-Петербургского технологического института Н. Витт писал, что «все прежде употребительные огнивы разных устройств и названий ныне оставлены, потому что промышленность в новейшее время так удачно умела воспользоваться теоретическими химическими сведениями, распространившимися между сословиями заводчиков, что приспособила удобно вспыхивающие составы к деланию спичек, зажигающихся от трения, и успела усовершенствовать их до такой степени, что они, выполняя совершенно свою цель, сделались доступными по своей дешевизне для всех, а потому далеко оставили за собою все подобные средства и имели огромный успех».

Существует несколько разновидностей современных спичек. По назначению различают спички, зажигающиеся в обычных условиях, влагоупорные (рассчитанные на зажигание после хранения во влажных условиях, например в тропиках), ветровые (зажигающиеся на ветру) и др.

У нас, так же как и в других странах, преимущественно выпускают спички из древесной палочки (называемой соломкой) с головкой, требующей для воспламенения трения о намазку, нанесенную на боковые стороны спичечной коробки.

В качестве основного сырья для изготовления спичечной соломки с прошлого столетия используют главным образом осину и реже липу. Для этого с круглого очищенного от коры чурака специальным ножом по спирали снимается лента, которая затем рубится на спичечную соломку. При сгорании спички необходимо получить нетлеющий уголек от соломки и удержать на нем раскаленный шлак от сгоревшей головки. Необходимость последнего обусловливается стремлением обезопасить потребителя от прожогов одежды при попадании раскаленного шлака. Тлеющий уголек от соломки, естественно, представляет пожарную опасность. Для устранения тления соломки и закрепления шлака от головки соломку пропитывают веществами, образующими на ее поверх-

ности при горении пленку. Благодаря этой пленке прекращается сгорание угля. Она же закрепляет шлак от головки. В качестве противотлеющих веществ используют фосфорную кислоту и ее соль $(NH_4)_2HPO_4$.

Для обеспечения эффективного перехода пламени от головки к соломке последняя около головки пропитывается расплавленным парафином. Спички с непарафинированной соломкой гаснут практически вслед за сгоранием головки. Парафин легко воспламеняется при горении головки и дает яркое пламя, что важно в случае использования спички как источника света. Кроме того, он обладает хорошей теплотворной способностью, способствующей возгоранию соломки, безопасен при хранении спичек, не выделяет при горении копоти, дыма или вредных газов.

За период более чем 150 лет было использовано большое количество рецептур зажигательных масс, из которых изготавливают головки спичек. Они являются сложными многокомпонентными системами. В них входят: окислители ($KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2), дающие кислород, необходимый для горения; горючие вещества (сера, животные и растительные клеи, сульфид фосфора P_4S_3); наполнители — вещества, предотвращающие взрывной характер горения головки (измельченное стекло, Fe_2O_3); склеивающие вещества (клеи), которые одновременно являются и горючими; стабилизаторы кислотности (ZnO, $CaCO_3$ и др.); вещества, окрашивающие спичечную массу в определенный цвет (органические и неорганические красители).

По количеству кислорода, выделяемого на одну массовую часть, хромпик $K_2Cr_2O_7$ уступает бертолетовой соли $KClO_3$, но зажигательные составы, содержащие первый окислитель, воспламеняются значительно легче. Кроме того, хромпик улучшает качество шлака.

Повышенная кислотность зажигательной массы нежелательна, так как она способствует протеканию побочных химических процессов. Поэтому в нее добавляют оксид цинка и мел.

Пиролюзит MnO_2 играет двойную роль: катализатора разложения бертолетовой соли и источника кислорода. Оксид железа(III) Fe_2O_3 также выполняет две функции. Он является минеральной краской (цвет ржавчины) и существенно уменьшает скорость горения массы, делая горение более спокойным.

Температура горения спичечных головок достигает

1500 °C, а температура их воспламенения лежит в пределах 180—200 °C.

Фосфорная (терочная) масса также является многокомпонентной. Она наносится на узкие боковые наружные стороны спичечной коробки. В состав наиболее распространенной терочной массы входят: красный фосфор, сульфид сурьмы(III) Sb_2S_3, железный сурик Fe_2O_3, пиролюзит MnO_2, мел $CaCO_3$, клей.

Считают, что при трении головки о фосфорные намазки тепловой импульс направлен в основном не на нагревание зажигательной массы до температуры воспламенения, а на сублимацию (возгонку) красного фосфора. В результате сублимации красного фосфора образуется белый, который легко взаимодействует с кислородом воздуха с выделением большого количества теплоты.

Одним из важных показателей качества спичек является легкость воспламенения головки спички о терку. Этот показатель называют чуткостью спичек. Она должна находиться в определенных пределах. Спички с очень высокой чуткостью способны воспламеняться при трении о неактивные шероховатые поверхности и потому не отвечают требованиям безопасности. При транспортировке таких спичек возможно самопроизвольное воспламенение. Опытом установлено, что чувствительность спичек зависит от соотношения окислителей и восстановителей в зажигательной смеси и от состава намазной массы терки. Температура воспламенения зажигательной массы имеет меньшее значение, чем головки.

При многих недостатках спички, содержащие в головке белый фосфор, имели одно большое достоинство — они легко зажигались при трении о любую шероховатую поверхность. Это свойство удалось сообщить обычным спичкам введением в их головку трисульфида тетрафосфора P_4S_3. Специалисты называют такие спички сесквисульфидными или сокращенно сесквиспичками.

Особым сортом спичек являются ветровые. Они позволяют использовать пламя при силе ветра в 10—12 баллов. Длительность горения таких спичек равна 5—10 с. В отличие от обычных спичек у ветровых удлиненная форма головки (10—12 мм). Для продления времени горения в состав головки вводят крахмал. Для усиления ветроустойчивости спичек (до 12 баллов) в состав головки вводят нафталин.

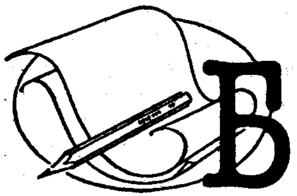
При изготовлении влагоупорных спичек их головки покрывают нитроцеллюлозной пленкой.

Подсчитано, что мировое производство спичек составляет 30 млрд. коробок в год. На одну коробку расходуется около 1 г спичечной массы. Следовательно, расход спичечной массы в мировом масштабе составляет десятки тысяч тонн в год.

Следует отметить, что реакция, протекающая при сгорании головки спички, — это один из наиболее бурных химических процессов. В больших масштабах она является и одной из наиболее опасных. Поэтому производство спички (которая хотя и называется безопасной) требует к себе уважительного отношения.

После прочтения этого материала, возможно, вы, уважаемый читатель, беря в руки обыкновенную спичку, будете относиться к ней с большим почтением, чем до сих пор. Ведь в ней сосредоточена не только большая энергия, но и опыт многих поколений и труд многих людей.

БУМАГА И КАРАНДАШИ



Без преувеличения можно сказать, что каждый человек ежедневно и в большом количестве использует бумагу или изделия из нее. Неоценима роль бумаги в истории культуры. Письменная история человечества насчитывает около шести тысячелетий и началась до изобретения бумаги. Вначале для этой цели служили глиняная пластинка и камень. Однако без бумаги вряд ли письменность — важнейшее средство общения людей — получила бы такое развитие. Письмо, являясь знаковой системой фиксации речи, позволяет сохранять ее во времени и передавать на расстояния. Даже при широчайшем распространении радио, телевидения и магнитофонных записей, а также памяти электронно-вычислительных машин бумага как средство хранения информации и культурных ценностей человечества не перестает и по сей день играть своей неоценимой роли.

Сохранились документы, указывающие на то, что в

105 г. н. э. министр китайского императора организовал производство бумаги из растений с добавками тряпья. Около 800 г. такая бумага получила широкое распространение в Китае, а также на Ближнем Востоке. Знакомство с бумагой европейцев связано с крестовыми походами на Ближний Восток — в Сирию, Палестину, Северную Африку, организованными западно-европейскими феодалами и католической церковью (первый поход состоялся в 1096—1099 гг.). В эпоху раннего средневековья (до начала крестовых походов) для письма в Европе использовался главным образом папирус. В Италии им пользовались еще в XII в.

В Россию из Европы бумага была завезена в XIV столетии. До этого времени все книги и документы писались на пергаменте. Первое бумажное производство в Московском государстве было налажено в 1550 г., а широкое развитие получило при Петре Первом.

Письменность же была известна в Египте и Месопотамии с конца IV и начала III тысячелетия до н. э., т. е. задолго до изобретения бумаги. Как уже было отмечено, основными предшественниками бумаги как материала, на которое наносилось письмо, были папирус и пергамент.

Растение папирус (Cyperus papyrus) произрастает в Египте в болотистой местности около реки Нила. Стебель растения очищали от коры и луба и из белоснежного материала нарезали тонкие полосы. Их укладывали слоями вдоль и поперек, а затем механическим давлением выжимали из них растительный сок. Этот сок сам обладает способностью склеивать полосы папируса. Позднее для скрепления полос стали применять клей, приготовленный из невыделанных шкур или муки. После высушивания на солнце получающиеся листы шлифовали камнем или кожей. Папирус для письма стали изготовлять около 4000 лет назад. Считают, что и название бумаги (papiera) происходит от слова папирус.

Пергамент — это невыделанная, но освобожденная от волос и обработанная известью звериная, овечья или козлиная кожа. Так же, как и папирус, пергамент — прочный и долговечный материал. Хотя бумага менее прочна и долговечна, она более дешева и потому более доступна для широкого использования.

Пергамент получил свое название от города Пергамон в Малой Азии. Жители этого города улучшили качество и расширили производство пергамента до такой степени,

что в тех краях рано прекратили вырабатывать и использовать папирус.

В третьем столетии до н. э. в Китае начали применять для письма шелковые ленты. В качестве сырья для них брали использованный шелковый текстиль и отходы, получающиеся при изготовлении шелка. Это сырье дробили деревянными палицами в каменных ступах. Волокнистую суспензию разбавляли водой и заливали в форму. В форму вставляли сетку, изготовленную из волокон бамбука в виде рогожки. На этой сетке оседали волокна шелка и образовывался сплошной слой. Слой снимали и высушивали на наклонных деревянных или глиняных пластинах. Далее шелковая бумага проклеивалась крахмальным клейстером.

Во втором столетии до н. э. в Вавилоне, Халдее и Китае в качестве материала для письма начали использовать черепки из обожженной глины, а также куски дерева и небольшие дощечки из бамбука. В Индии применяли для письма листья определенных растений, например листья некоторых пальм. В России, в частности в Новгороде, для письма широко использовалась кора березы — береста.

Бумага — это материал, состоящий из размолотых растительных волокон, беспорядочно переплетенных и связанных между собой силами поверхностного сцепления. Основным сырьем для производства бумаги является целлюлоза, которая в виде волокон составляет основную часть стенок большинства растительных клеток. Главным источником получения целлюлозы служит древесина. Для производства бумаги предпочтительной является древесина хвойных пород по сравнению с древесиной лиственных пород. Прочность бумаги из хвойной целлюлозы обычно в 1,3—2 раза выше, чем из лиственной целлюлозы.

Волокна целлюлозы в древесине связаны между собой лигнином. Для удаления лигнина и освобождения от него целлюлозы проводят варку древесины. Распространенным способом варки является сульфитный. Он был разработан в США в 1866 г., а первый завод по данной технологии был построен в Швеции в 1874 г. Широкое промышленное значение способ получил с 1890 г По этому способу для отделения лигнина и некоторых других веществ, содержащихся в древесине, последняя варится в сульфитном щелоке, который состоит из $Ca(HSO_3)_2$, H_2SO_3 и SO_2. В результате лигнин сульфо-

нируется (превращается в сульфопроизводные), становится растворимым в воде и переходит в раствор, а целлюлоза остается в виде твердой массы. После завершения варки целлюлозу тщательно промывают, на что расходуется большое количество воды. Поэтому заводы по производству целлюлозы строят на берегах рек или больших озер.

После размола и смешения с водой волокнистая масса целлюлозы, которая содержит всего лишь 0,5 % сухого вещества, подается на бумагоделательную машину. Масса помещается слоем на движущуюся сетку, на которой вначале обезвоживается самопроизвольно, а затем принудительно с помощью вакуум-отсосов. После этого образующееся мокрое бумажное полотно переносится с сетки на движущуюся суконную полосу, на которой происходит дальнейшее обезвоживание и сушка. Конечная влажность бумаги составляет 5—6 %.

После этого бумага подвергается полировке (лощению). Таким путем производят односторонне лощеную бумагу. При необходимости лощение осуществляют и с другой стороны. Лощеную бумагу специалисты также называют бумагой машинной гладкости. Далее бумага в случае необходимости подвергается процессам облагораживания.

Необлагороженная бумага состоит из уплотненных волокон целлюлозы, образующих систему капилляров. Кроме того, волокна целлюлозы обладают свойством адсорбировать влагу (свойством гидрофильности). Благодаря капиллярности и гидрофильности такая бумага непригодна ни для письма чернилами, ни для письма тушью. Печать на ней также расплывается. Однако существуют довольно большие потребности в данной бумаге, например, из нее изготавливают бумажные полотенца, детские простыни, туалетные рулоны. В прошлом, когда в школах учащиеся пользовались чернилами, в тетради непременно была вложена «промокашка» — листочек бумаги, хорошо впитывающий избыток чернил. Эта промокашка также являлась необлагороженной бумагой.

К процессам облагораживания прежде всего относится проклеивание и введение в нее наполнителей. Проклейка бывает по всей массе или поверхностная. Для этой цели используют различные природные и синтетические клеи. Из наиболее древних природных клеев следует указать на крахмал и животные клеи. При

проклейке пустоты и промежутки между волокнами заполняются клеевой массой и бумага в значительной мере теряет способность впитывать воду. Кроме проклеивания в поверхностный слой бумаги вводят минеральные пигменты для придания поверхности гладкости и лучших впитывающих печатную краску свойств. Минеральные пигменты позволяют скрывать или изменять цвет бумаги-основы и придавать ей непрозрачность. Такую бумагу называют мелованной. Иногда минеральные вещества составляют от 70 до 90 % массы поверхностного слоя.

Для обеспечения прочности соединения частиц пигментов с бумагой-основой требуются связующие. Часто их роль выполняют вещества, обеспечивающие проклейку бумаги. В качестве минеральных пигментов широко используют каолин — землистую массу, близкую по составу к глинам, но по сравнению с последними характеризующуюся пониженной пластичностью и повышенной белизной. Одним из старейших наполнителей является карбонат кальция (мел), потому такие бумаги и назвали мелованными. К известным пигментам также относятся диоксид титана TiO_2 и смесь гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ (гашеной извести) и сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$. Последний, по существу, является смесью сульфата кальция $CaSO_4$ и гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, которые получаются в результате обменной реакции.

Для производства картографических, афишных, декоративных, оберточных и этикетных бумаг применяют люминесцетные пигменты. В качестве последних используют сульфиды цинка ZnS и кадмия CdS, а также сульфиды кальция CaS и стронция SrS. К этим веществам добавляют специальные активаторы — соли некоторых металлов.

Для упаковки сигарет, чая и других товаров используют бумагу с наклеенной алюминиевой фольгой. Иногда на бумагу наносят полимерную пленку. Такие процессы называют кашированием бумаги. Кашированные бумаги широко используют в качестве упаковочного материала для косметических и фармацевтических товаров.

В композицию газетной бумаги входит лишь 25—30 % небеленой сульфитной целлюлозы, а остальные 70—75 % занимает тонкоизмельченная древесная масса, получаемая из древесины механическим путем. Древес-

ная масса также вводится в упаковочную бумагу, обойную и бумагу для санитарно-бытовых нужд. Замена целлюлозы на древесную массу делается только с целью удешевления бумаги. Конечно, качество ее от такой замены становится более низким.

Бумагу начинают использовать для мульчирования почвы. Мульчирование — это укрывание какой-либо пленкой почвы между кустами, например клубники. Под укрытием в почве дольше сохраняется влага и не растут сорняки. Чтобы бумага не разрушалась, ее обрабатывают антисептиками. К их числу относятся медные соли нафтеновых кислот (нафтенаты меди).

Для изготовления банковской, документной, картографической, сигаретной и других видов высокосортной бумаги ранее использовалось исключительно тряпичное сырье. Химики давно установили, что семенные волоски хлопчатника — хлопок, а также лубяные волокна льна состоят практически из чистой высококачественной целлюлозы. Целлюлоза тканей обеспечивает бумаге высокие физико-механические свойства, такие, как прочность на изгиб, растяжимость, воздухопроницаемость, стойкость к влаге и свету, а следовательно, обеспечивает долговечность. В настоящее время в состав тканей часто вводят искусственные волокна. Они придают тканям ряд ценных свойств. Однако отходы таких тканей и соответствующее тряпье непригодно для бумажного производства, так как плохо поддается переработке. Поэтому значение тряпья в бумажном производстве в настоящее время резко снизилось.

Здесь уместно акцентировать внимание читателей на том, что ткани, изготовленные из хлопка, называют хлопчатобумажными. Включение в название этих тканей слова «бумажные» вполне обосновано потому, что так же, как и бумага, волокна таких тканей состоят из целлюлозы. Однако это не единственное родство бумажной и текстильной промышленности. Еще в прошлом веке было установлено, что нерастворимая в воде хлопковая и древесная целлюлоза довольно хорошо растворяется в медно-аммиачном растворе, содержащем комплексное соединение $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Этим путем можно получить растворы, содержащие до 10 % целлюлозы. Если такой раствор влить в воду, то целлюлоза вновь выделится в твердую фазу. Эти свойства целлюлозы легли в основу процесса получения гидратцеллюлозного волокна — первого искусственного волокна, которое нашло

применение. На практике медно-аммиачный раствор целлюлозы пропускают через никелевые сетки, а затем через формовочные воронки, заполненные водой. В воде и происходит образование нитей. Состав и строение соединения, получающегося при взаимодействии комплексного соединения меди $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ с целлюлозой, до сих пор точно не установлен.

Все более важное значение в бумажном производстве в качестве сырья приобретает макулатура. Под ней подразумевают отходы, получающиеся при переработке бумаги и картона, различные виды использованной бумаги и бумажных изделий. Среди населения понятие макулатура почти целиком сведено к устаревшим и пришедшим в негодность книгам и старым газетам и гораздо реже к использованым упаковочным материалам.

Переработка макулатуры на белую типографскую или писчую бумагу требует больших затрат. Это связано с необходимостью обесцвечивания типографских красок, удалением проклеивающих веществ и наполнителей. Поэтому на практике из макулатуры изготавливают главным образом упаковочную бумагу и внутренние слои многослойного картона. В этих случаях переработка макулатуры сводится в основном к механическим операциям: макулатура в воде при высокой температуре разбивается (распускается) до необходимой степени измельчения и масса направляется на изготовление картона.

Малая экономическая рентабельность переработки макулатуры на белую бумагу ни в коей мере не снижает значения ее сбора. Использование вторичного бумажного сырья сберегает многие гектары лесных массивов, ведь с нарастанием производства целлюлозные заводы потребляют все больше древесины, существенно исчерпывая лесные ресурсы. Сбор и переработка макулатуры — важнейшая народнохозяйственная и даже государственная задача.

Хотелось бы сказать несколько слов и о типографской краске. Кто не ощущал ее запаха, например, вынимая утром из почтового ящика свежие газеты? Что же такое типографская краска? Она состоит из пигмента и связующего материала. Пигментом является мелкодисперсный порошок определенного цвета. В качестве наиболее распространенного черного пигмента используют сажу. Иногда для создания оттенков к саже в

связующем веществе добавляют краситель (неорганический или органический). В состав связующих материалов входят по одному или в смеси: растительное масло, касторовое масло, воск, эфиры целлюлозы и др. В краски вводят сиккативы — соли свинца(II), марганца(II), кобальта(II), способствующие ускорению высыхания. Консистенцию пасты краски регулируют разбавителями, а специальными добавками добиваются снижения липкости и устранения «выщипывания» бумаги, что приводит к порче ее поверхности. Среди добавок наиболее распространены ланолин, жир, мыло, сало и их комбинации с различными маслами, асфальтом и смолами. Следует отметить, что клееные, пропитанные и покрытые бумаги хуже поглощают типографскую краску и потому дольше высыхают.

Для читателей может представить интерес даже элементарная информация о способах печати. Ведь для этих целей используют около 90 % выпускаемой промышленностью бумаги. Способ печатания был открыт в Китае в VIII в. В Европе книгопечатание было начато Иоганном Гутенбергом (около 1400—1468 гг.), а в России — Иваном Федоровым (около 1510—1583 гг.). Если взять современную книгу, то в ее конце (иногда вначале) внизу мелким шрифтом указано, когда книга сдана в набор, ее формат, объем, тираж, цена и другие данные. Здесь же непременно указывается тип печати. Чаще всего встречаются слова «Печать высокая». Что это означает?

Существуют три основных способа печати: высокая, плоская и глубокая. Наиболее распространенной является высокая печать. Ее иногда также называют текстовой или типографской. В высокой печати краска удерживается на выступающих рельефных частях печатной формы. С данных участков краска переносится на бумагу под давлением. В этом виде печатания много общего с печатью обычной пищущей машинки.

В глубокой печати, называемой также фотогравюрной или ротогравюрной, краска удерживается в углублениях поверхности печатной формы. Для этого печатную форму гравируют. При работе по данному способу печатную краску накатывают валиками на печатную форму, а затем удаляют с негравированных участков. Для получения отпечатка к форме прижимают бумагу, на которую и переходит краска, находящаяся в углублениях. Глубокую печать используют при изготовлении

иллюстраций для журналов и каталогов. Изображения, получающиеся этим путем, отличаются индивидуальностью и художественностью.

В плоской печати, называемой также литографской или офсетной, краска удерживается лишь на определенных участках ровной поверхности. Печатная форма чаще всего изготавливается из камня или из металлических пластин. Подготовку поверхности к восприимчивости или невосприимчивости краски проводят механическим, химическим или фотохимическим способами. Плоскую печать применяют для печатания художественных работ, например афиш, сигаретных и других этикеток.

В настоящее время во многих странах интенсивно ведутся широкие исследования по получению «искусственной» бумаги, в которой целлюлоза целиком заменена на волокнистые синтетические полимерные материалы.

Карандаши и акварельные краски. С давних пор в качестве пишущего инструмента наряду с мелом использовались кусочки мягкого минерала графита — одной из разновидностей углерода. Графит имеет слоистое, чешуйчатое строение. При трении о какой-либо предмет чешуйки этого материала отслаиваются и оставляют след на предмете. Слово графит произошло от греч. графо — пишу. Со временем из кусков графита стали изготавливать палочки, а для того, чтобы не пачкались руки, они обертывались различными материалами (тканью, бумагой и т. д.). Эволюция графитового пишущего инструмента в конце концов привела к созданию деревянного карандаша, известного каждому человеку. Как же выделывают современный карандаш?

Для изготовления рабочей части графитового карандаша готовят смесь графита и глины с добавкой небольшого количества гидрированного подсолнечного масла. В зависимости от соотношения графита и глины получают грифель различной мягкости — чем больше графита, тем более мягкий грифель. Смесь перемешивают в шаровой мельнице в присутствии воды в течение 100 ч. Приготовленную массу пропускают через фильтр-прессы и получают плиты. Их подсушивают, а затем из них выдавливают на шприц-прессе стержень, который режут на части определенной длины. Стержни в специальных приспособлениях высушивают и исправляют возникшую кривизну. Затем их обжигают при температуре 1000—1100 °С в шахтных тиглях.

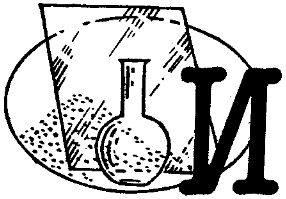
Для изготовления древесной части карандаша в различных странах используют различные породы древесины (липа, сибирский кедр и др.). Определенного размера (в 5—7 карандашей) дощечки из древесины пропаривают в автоклаве с водным раствором калиевого мыла и с добавками турецкого красного мыла при 100 атм без нагревания, т. е. при комнатной температуре. После обработки в автоклаве дощечки сушат в токе теплого воздуха. Затем в них делают каналы точно на половину грифеля карандаша. Эти дощечки промазывают клеем (поливинилацетатом), в каналы вкладывают грифели и накрывают другой такой же промазанной клеем дощечкой, но уже без грифеля. Склеивание проводят под прессом при комнатной температуре. Затем склеенные дощечки разрезают на соответствующее количество карандашей и обрабатывают их снаружи до заданной формы — круглой или шестигранной, края обрезают, а поверхность шлифуют и затем окрашивают. После этого на поверхности под прессом выдавливают марку завода-изготовителя и название карандаша.

В состав грифелей цветных карандашей входят каолин, тальк, стеарин (широкому кругу людей он известен как материал для изготовления свечей) и стеарат кальция (кальциевое мыло). Стеарин и стеарат кальция являются пластификаторами. В качестве связывающего материала используют карбоксиметилцеллюлозу. Это клей, используемый для наклейки обоев. Здесь его также предварительно заливают водой для набухания. Кроме того, в грифели вводят соответствующие красители, как правило, это органические вещества. Такую смесь перемешивают (вальцуют на специальных машинах) и получают в виде тонкой фольги. Ее измельчают и полученным порошком набивают пистолет, из которого и шприцуют смесь в виде стержней, которые режут на куски определенной длины и затем сушат. Для окраски поверхности цветных карандашей используют те же пигменты и лаки, которыми обычно окрашивают детские игрушки. Подготовку деревянной оснастки и ее обработку проводят так же, как и для графитовых карандашей.

Вряд ли можно найти человека, который в детстве не рисовал бы акварельными красками. Несомненно, что многие из взрослых людей вновь вернутся к этому занятию, но уже вместе со своими детьми, а затем и с внуками. Что собой представляют акварельные художественные краски? Это весьма мелко растертые (тонкодисперсные) пигменты высших сортов, смешанные с растительным клеем гуммиарабиком или с декстрином, получаемым нагреванием крахмала в присутствии кислот. Важно то, что оба они водорастворимы. В смесь обязательно вводится пластификатор (мед или глицерин) и антисептик (фенол). Акварельные краски характеризуются высокой прозрачностью и потому используются без добавок белил. После высыхания на бумаге они не должны стираться легким нажатием ватного тампона и быть устойчивыми к солнечному свету. Акварельные краски выпускаются в сухом виде в таблетках и плитках, а также в пастообразном состоянии в тюбиках.

К акварельным краскам близки гуашевые (плакатные). В дополнение к тем же компонентам в гуашевые вводят белила. Поэтому в отличие от акварельных они непрозрачны. Выпускаются гуашевые краски в тюбиках и имеют пластичную, но текучую консистенцию.

СТЕКЛО



История стекла уходит в глубокую древность. Известно, что в Египте и Месопотамии его умели делать уже 6000 лет назад. Вероятно, стекло начали изготавливать все же позже, чем первые керамические изделия, так как для его производства требовались более высокие температуры, чем для обжига глины. Если для простейших керамических изделий было достаточно только глины, то в состав стекла необходимо минимум три компонента.

Изделия из стекла так же, как и из керамики, практически не подвергаются атмосферным воздействиям и хорошо сохраняются даже под слоем земли. Эти изделия оказались важнейшими документами далекого прошлого. Они донесли до нас бесценную информацию об уровне культуры и техники древних народов. Благодаря стеклу до нашего времени дошли величайшие художественные произведения различных эпох культуры человечества.

Первый стекольный завод в России был построен в 1636 г. близ г. Воскресенска под Москвой. На нем выдували оконное стекло и стеклянную посуду. Через 30 лет в селе Измайлово, также под Москвой, был построен завод, на котором изготовляли высококачественные стаканы, графины, фляги, рюмки, кувшины и др. Особенно быстро стеклоделие развилось при Петре I. В XVIII в. около Москвы действовало шесть стекольных заводов.

Главный потребитель стекла в настоящее время — строительная индустрия. Больше половины всего вырабатываемого стекла приходится на оконное для остекления зданий и транспортных средств: автомашин, железнодорожных вагонов, трамваев, троллейбусов. Кроме того, стекло используют в качестве стенового и отделочного материала в виде пустотелых кирпичей, блоков из пеностекла, а также облицовочных плиток. Примерно треть производимого стекла идет на изготовление сосудов различного типа и назначения. Это прежде всего стеклянная тара — бутылки и банки. В большом количестве стекло расходуется на изготовление столовой посуды. Стекло пока незаменимо для производства химической посуды. В довольно большом количестве из стекла изготавливают вату, волокно и ткани для тепловой и электрической изоляции.

Относительная дешевизна стеклянных строительных материалов обусловливается широким распространением, а следовательно, доступностью и дешевизной сырья. Расплавленное стекло является удобным материалом для формования в изделия механизированным способом. Стекло хорошо поддается механической обработке. Это также снижает стоимость стеклянных изделий. Стекло пилят так же, как дерево, но для этого в кромку дисковой пилы зачеканивают алмазный или иной твердый порошок. Его можно сверлить обыкновенными стальными сверлами, применяя специальную смачивающую жидкость. Стекло колют на куски при помощи простого инструмента, напоминающего колун для дров, но действующим не ударом, а постепенно нарастающим усилием. Стекло можно обрабатывать на токарном станке резцами из особо твердой стали, вытачивая фигурные колонки так же, как из дерева или металла. Стекло шлифуют и полируют, применяя обычные абразивные порошки, инструменты и методы, давно известные и широко используемые в металлообрабатывающем производстве. Стекло можно сварить из одного кварцевого песка,

химическая формула которого SiO_2. Однако для этого нужна очень высокая температура (выше 1700 °С). Получение таких температур в печах промышленного типа связано с большими трудностями. Обычные печи, в которых используются твердое, жидкое или газообразное топливо, для этого не годятся. Для плавления кварцевого песка применяют электрические печи специального устройства или горелки, в которых сжигается водород в токе кислорода. Расплавленный кварцевый песок представляет собой столь густую и вязкую массу, что из нее трудно удалить воздушные пузырьки и придать изделиям нужную форму.

В стекловарении используют только самые чистые разновидности кварцевого песка, в которых общее количество загрязнений не превышает 2—3 %. Особенно нежелательно присутствие железа, которое даже в ничтожных количествах (десятые доли %) окрашивает стекло в зеленоватый цвет. Если к песку добавить соду Na_2CO_3, то удается сварить стекло при более низкой температуре (на 200—300°). Такой расплав будет иметь менее вязкий (пузырьки легче удаляются при варке, а изделия легче формуются). Но! Такое стекло растворимо в воде, а изделия из него подвергаются разрушению под влиянием атмосферных воздействий. Для придания стеклу нерастворимости в воде в него вводят третий компонент — известь, известняк, мел. Все они характеризуются одной и той же химической формулой — $CaCO_3$.

Стекло, исходными компонентами шихты которого является кварцевый песок, сода и известь, называют натрий-кальциевым. Оно составляет около 90 % получаемого в мире стекла. При варке карбонат натрия и карбонат кальция разлагаются в соответствии с уравнениями:

$$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

В результате в состав стекла входят оксиды SiO_2, Na_2O и CaO. Они образуют сложные соединения — силикаты, которые являются натриевыми и кальциевыми солями кремниевой кислоты.

В стекло вместо Na_2O с успехом можно вводить K_2O, а CaO может быть заменен MgO, PbO, ZnO, BaO. Часть кремнезема можно заменить на оксид бора или оксид фосфора (введением соединений борной или фосфорной

кислот). В каждом стекле содержится немного глинозема Al_2O_3, попадающего из стенок стекловаренного сосуда. Иногда его добавляют специально. Каждый из перечисленных оксидов обеспечивает стеклу специфические свойства. Поэтому, варьируя этими оксидами и их количеством, получают стекла с заданными свойствами. Например, оксид борной кислоты B_2O_3 приводит к понижению коэффициента теплового расширения стекла, а значит, делает его более устойчивым к резким температурным изменениям. Свинец сильно увеличивает показатель преломления стекла. Оксиды щелочных металлов увеличивают растворимость стекла в воде, поэтому для химической посуды используют стекло с малым их содержанием. В табл. 1 приведен состав (в %) некоторых типичных промышленных стекол.

Таблица 1

Стекло	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Pb_3O_4	BaO	ZnO
Оконное	72	—	2	14	—	9	3	—	—	—
Бутылочное	70	—	3	17	—	8	2	—	—	—
Хрустальное	56	—	—	—	11	—	—	33	—	—
Лабораторное	85	9	2	4	—	—	—	—	—	—
Оптическое	34	13	3	—	—	—	—	—	46	4

Сода — сырье относительно дорогое и имеющее огромный спрос со стороны различных отраслей народного хозяйства. Поэтому в качестве источника Na_2O при варке стекла используют также природный минерал Na_2SO_4. В СССР его огромные залежи имеются на месте бывшего залива Кара-Богаз-Гол (рядом с Каспийским морем). Однако в этом случае варка стекла требует более высоких температур. Кроме того, в шихту необходимо вводить уголь для восстановления серы в соответствии с уравнением

$$2Na_2SO_4 + C \rightarrow 2Na_2O + 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow$$

При варке стекла первым плавится оксид щелочного металла, после чего в этом расплаве начинают растворяться зерна кварца и известняка, вступая в химическое взаимодействие. Поэтому чем больше в стекле оксидов щелочных металлов, тем при меньших температурах оно плавится. В Древнем Египте, когда техника получения высоких температур была несовершенна, в

стеклоделии преобладали рецепты с повышенным содержанием оксидов щелочных металлов (до 30 %) и малым содержанием извести (около 3—5 %). В эллинистическую эпоху, с усовершенствованием техники получения высоких температур, содержание оксидов щелочных металлов снижается до 16—17 %, а извести повышается до 10 %. Естественно, что такие стекла стали более стойкими к воде. В настоящее время варка стекла проводится при температуре 1400—1500 °С в течение нескольких часов. Процесс варки стеклоделы делят на три стадии: провар шихты, осветление (удаление «мошки» и «свилей»), студка — осторожное охлаждение.

Мошкой стеклоделы называют мелкие пузырьки газа, распределенные по всей массе стекла. Ее удаление из жидкой массы производят «бурлением» при помощи деревянной чурки или обыкновенного сырого картофеля. Помещенные в жидкое стекло, они дают обильное выделение газов, которые и очищают от мошки всю массу. Ее наличие в изделиях считается браком. Мошка особенно недопустима в оптических стеклах.

Стекольным свилем называют нитеобразные потоки, подобные тем, которые можно наблюдать в процессе растворения сахара в воде при медленном перемешивании. Свиль — это видимая граница двух соседних участков стекольной массы. Наличие свилей свидетельствует о плохой перемешанности стекольной массы при варке, т. е. о его низком качестве.

Охлаждение стекла, а точнее изделия из него проводят медленно, чтобы избежать в нем напряжений. При быстром охлаждении стекла поверхностные слои тела затвердевают и могут иметь температуру, близкую к комнатной, а внутренние части, вследствие низкой теплопроводности, могут иметь температуру до 1000 °С. Поскольку внутренние части при охлаждении сжимаются, а наружные уже не уменьшаются в размере, в них возникают высокие поверхностные сжимающие напряжения. Внутренние слои, наоборот, испытывают высокие растягивающие напряжения. Такое стеклянное тело называют «закаленным». Закаленное стекло обладает высокой механической прочностью. Однако у него есть и недостатки. При нарушении поверхностного слоя (например, нанесение царапины), т. е. при нарушении сжимающих и растягивающих сил, закаленное стекло разлетается вдребезги.

При медленном охлаждении стеклянного тела растя-

гивающие и сжимающие напряжения не возникают. Такое стекло называют «отожженным». Мелкие изделия, например столовая посуда, отжигаются (охлаждаются) в течение нескольких часов. Крупные и прецизионные изделия, например линзы астрономических объективов диаметра 1 м и более, отжигаются в течение нескольких месяцев.

Окраску стекла осуществляют введением в него оксидов некоторых металлов или образованием коллоидных частиц определенных элементов. Так, золото и медь при коллоидном распределении окрашивают стекло в красный цвет. Такие стекла называют золотым и медным рубином соответственно. Серебро в коллоидном состоянии окрашивает стекло в желтый цвет. Хорошим красителем является селен. В коллоидном состоянии он окрашивает стекло в розовый цвет, а в виде соединения $CdS \cdot 3CdSe$ — в красный. Такое стекло называют селеновым рубином. При окраске оксидами металлов цвет стекла зависит от его состава и от количества оксида-красителя. Например, оксид кобальта(II) в малых количествах дает голубое стекло, а в больших — фиолетово-синее с красноватым оттенком. Оксид меди(II) в натрий-кальциевом стекле дает голубой цвет, а в калиево-цинковом — зеленый. Оксид марганца(II) в натрий-кальциевом стекле дает красно-фиолетовую окраску, а в калиево-цинковом — сине-фиолетовую. Оксид свинца(II) усиливает цвет стекла и придает цвету яркие оттенки.

Бутылочное стекло низкого сорта, как правило, имеет окраску, которая зависит от присутствия в нем ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}. Стекольное сырье трудно очищается от железа и поэтому в дешевых сортах оно всегда присутствует. Ионы Fe^{2+} хорошо поглощают лучи света с длиной волны примерно 600 ммк (желтые и красные) и, следовательно, окрашивают стекло в дополнительный голубой цвет. Ионы Fe^{3+} поглощают лучи с длиной волны 500 ммк (синие и фиолетовые), окрашивая стекло в желтоватый цвет. Важно отметить, что ионы Fe^{2+} в области видимого света имеют удельное поглощение, примерно в 10 раз большее, чем ионы Fe^{3+}. Поскольку в стекле одновременно содержатся как ионы Fe^{2+}, так и ионы Fe^{3+}, они и придают стеклу зеленоватую окраску (бутылочный цвет).

Существуют химические и физические способы обесцвечивания стекла. В химическом способе стремятся все содержащееся железо перевести в Fe^{3+}. Для этого в

шихту вводят окислители — нитраты щелочных металлов, диоксид церия CeO_2, а также оксид мышьяка(III) As_2O_3 и оксид сурьмы(III) Sb_2O_3. Химически обесцвеченное стекло лишь слегка окрашено (за счет ионов Fe^{3+}) в желтовато-зеленоватый цвет, но обладает хорошим светопропусканием. При физическом обесцвечивании в состав стекла вводят «красители», т. е. ионы, которые окрашивают его в дополнительные тона к окраске, создаваемой ионами железа, — это оксиды никеля, кобальта, редкоземельных элементов, а также селен. Диоксид марганца MnO_2 обладает свойствами как химического, так и физического обесцвечивания. В результате двойного поглощения света стекло становится бесцветным, но его светопропускание понижается. Таким образом, следует различать светопрозрачные и обесцвеченные стекла, поскольку эти понятия различны.

Следует также отметить, что окрашенное стекло иногда предохраняет содержимое бутылок от нежелательного фотохимического воздействия. Поэтому окраску бутылочного стекла иногда специально усиливают.

Одним из важнейших свойств стекла является прозрачность. Однако в ряде случаев стеклу специально придают непрозрачность путем его «глушения». Это процесс, в результате которого стекло становится непрозрачным. Вещества, способствующие помутнению стекла, называют глушителями. Глушение происходит вследствие распределения по всей массе стекла мельчайших кристаллических частиц. Они представляют нерастворившиеся частицы глушителя или частицы, выделившиеся из жидкой массы при охлаждении стекла. Эти частицы обычно прозрачны, но их показатель преломления отличается от показателя преломления стекла. Поэтому падающий на них луч отклоняется от прямолинейного направления и стекло перестает быть прозрачным. В далеком прошлом в качестве глушителей стекла использовали костяную муку, содержащую фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, а также оксиды олова SnO, мышьяка As_2O_3 и сурьмы Sb_2O_3. В настоящее время для этой цели применяют криолит $Na_3[AlF_6]$, плавиковый шпат CaF_2 и другие фторидные соединения.

Сильно заглушенное стекло (белого цвета) называют молочным. Для его изготовления чаще всего используют криолит. Молочное стекло используют главным образом для изготовления осветительной арматуры.

Несмотря на то что возраст стеклоделия оценивается

в 6 тыс. лет, прозрачное и бесцветное стекло люди научились варить лишь на пороге новой эры. До этого производилось непрозрачное окрашенное в различные тона стекло и из него изготавливались главным образом мелкие изделия: бусы, браслеты, пуговицы, кольца, печатки, шахматные фигуры и др. Стеклодувы античной эпохи начали широко применять холодную обработку стекла: рельефную резьбу, гравировку, шлифовку. Как только было получено прозрачное стекло, стеклоделы стали стремиться изготовить из него оконные пластины. Ученые предполагают, что оконное стекло вначале было цветным. Это объясняется тем, что бесцветное стекло получить было весьма непросто, так как сырье обычно содержит различные примеси, которые придают стеклу окраску. Особенно часто в сырье присутствуют соединения железа. Получение пластин для остекления окон оказалось весьма непростым делом. Изготовление полых изделий довольно сложной формы путем выдувания для человека было более простой задачей, чем получение листового стекла. Эта задача была решена лишь к концу средневековья. При раскопках Помпеи, погребенной под пеплом вулкана Везувия в 79 г. н. э., было установлено, что в очень редких случаях в окна были вставлены пластины стекла, которые были довольно толстыми. По-видимому, тонкое листовое стекло итальянские стеклоделы еще не научились делать.

Считают, что метод выдувания, так же как и способ варки прозрачного стекла, был открыт в период смены летоисчисления. Поводов для его открытия было предостаточно. Для получения высоких температур в металлургии был уже известен способ дутья. При варке стекла, требующей также высоких температур, дутье, в частности, проводилось при помощи легких человека. Для этого использовались длинные и полые тростниковые трубки, конец которых обмазывался глиной. Последнее было необходимо для того, чтобы трубка не загоралась. Таким образом, для открытия метода выдувания стеклянных изделий были созданы все предпосылки. Нужен был только случай, когда конец трубки прикоснется к жидкой стекольной массе. Если это произошло, то, продолжая дуть в трубку, человек должен получить что-то похожее на пузырь. Следующим шагом было помещение выдуваемого «пузыря» в деревянную форму, и полое стеклянное изделие почти готово. Как здесь не вспомнить хорошо известное изречение, что «все гениальное просто».

Вероятно, метод выдувания изделий из стекла был изобретен в различных местах, где культивировалось стеклоделие, примерно в одно и то же время. Однако принято считать, что способ выдувания был изобретен в Александрии в I в. до н. э. На первый взгляд, удивительно, что люди научились делать стеклянные изделия сложной полой конфигурации, но не умели делать листовое стекло. Однако для этого были свои весьма основательные технические затруднения.

Оконное стекло. Впервые оконное стекло, хотя и весьма несовершенное, появилось на рубеже старой и новой эры летоисчисления у римлян. Однако после падения Римской империи секреты его производства были утеряны и в начальный период средневековья в Европе оконного стекла не знали. Естественно возникает вопрос, а что же было в окнах? Часто окна закрывались сплошными деревянными ставнями. В теплые дни они открывались, впуская дневной свет внутрь помещения. В иное время окна закрывались и помещение освещали свечами. В России свечи, которые были дороги, часто заменялись горящей лучиной.

В некоторых дворцах, парадных зданиях и культовых сооружениях в Европе в мелкие ячейки в оконных проемах вставляли пластинки слюды, которые ценились очень дорого. В домах простых людей для этой цели использовались бычий пузырь и промасленная бумага или ткань. В середине XVI в. даже во дворцах французских королей окна закрывались промасленным полотном или бумагой. Лишь в середине XVII в. при Людовике XIV в окнах его дворца появилось стекло в виде маленьких квадратиков, вставленных в свинцовый переплет. Листовое стекло большой площади долго не умели получать. Поэтому даже в XVIII в. застекленные окна имели мелкий переплет. Обратите внимание на реставрированные здания петровской эпохи, например на Меньшиковский дворец в Санкт-Петербурге. Однако вернемся к истокам производства оконного стекла.

Как уже было сказано, римляне научились изготовлять оконное стекло в конце старой эры. Они делали это путем отливки и раскатывания жидкого стекла в форму в виде противня, который изготавливался из глины. Отливки извлекались из формы еще в горячем виде, пока стекло сохраняло пластичность. Таким способом получали оконное стекло толщиной около 10 мм и площадью до 0,5 м^2. Поскольку прилегающая к форме сторона листа

оказывалась шероховатой, то стекло не было прозрачным.

Такое стекло находили при раскопках в западноевропейских колониях Рима, а также на Востоке вплоть до Черноморского побережья. Как уже было отмечено, после распада Римской империи это ремесло пришло в упадок и способ производства был забыт и никогда не возобновлялся. Новый способ производства оконного стекла был разработан несколько столетий спустя, т. е. в средние века. Этот способ принципиально отличался от древнеримского, так как получался не отливкой, а выдуванием. Вначале выдували шар, который раскатыванием на плитке и размахиванием в воздухе превращался в подобие большой ампулы. После отрезания верхней и нижней части получался цилиндр. Последний разрезался вдоль твердым минералом и на раскаленной глиняной плите разглаживался в лист деревянной гладилкой. Стекло получалось довольно тонким, хотя и небольшого размера. Сторона, прилегавшая к плите при разглаживании, также получалась шероховатой, а значит, стекло опять же было непрозрачным.

На территории древнеславянского государства археологи многократно находили фрагменты стеклянных кругов диаметром 200—250 мм с хорошо заделанными кромками. Ученые сходятся во мнении, что эти стеклянные круги служили для остекления окон крупных общественных зданий, например храма Киевской Софии и других церквей домонгольской Руси. Считают, что способ их производства сводился к следующему. В форме выдувался сосуд, похожий на конусообразный графин. Дно этого «графина» обрезалось и кромка завертывалась.

В конце средневекового периода в Европе начали широко применять «лунный» способ изготовления листового стекла. В его основу также был положен метод выдувания. При этом способе вначале выдувался шар, затем он сплющивался, к его дну припаивалась ось, а около выдувательной трубки заготовка обрезалась. В результате получалось подобие вазы с припаянной ножкой-осью. Раскаленная «ваза» вращалась с большой скоростью вокруг оси и под действием центробежной силы превращалась в плоский диск. Толщина такого диска была 2—3 мм, а диаметр доходил до 1,5 м. Далее диск отделялся от оси и отжигался. Такое стекло было гладким и прозрачным. Характерная его особенность —

наличие в центре диска утолщения, которое специалисты называют «пупком». Лунный способ производства сделал листовое стекло доступным для населения. Однако на смену ему уже в начале XVIII в. пришел другой более совершенный «халявный» способ, который использовался во всем мире почти в течение двух столетий. По существу, это было усовершенствование средневекового способа выдувания, в результате которого получался цилиндр. «Халявой» называли формируемую массу стекла на конце выдувной трубки. Она доходила до 15—20 кг и из нее в итоге получались листы стекла площадью до 2—2,5 м^2.

Этот способ позволил получать оконное стекло хорошего качества и относительно недорогое для широких слоев населения. Таким образом, проблема светлого и теплого жилища была разрешена лишь в XVIII в. Это было достигнуто трудом многих поколений стеклоделов в течение двух тысячелетий.

Однако «халявный» способ трудно поддавался механизации, а потребности в оконном стекле росли быстрыми темпами. Поэтому поиски новых способов продолжались и в результате в начале XX в. был внедрен в промышленность механизированный процесс. В основе его лежало наблюдение американца Кларка, сделанное в первой половине XIX в. Оно состояло в том, что если на поверхность жидкого стекла положить железный стержень («приманку»), а затем поднимать его, то стеклянная масса приварится (приклеится) к стержню и потянется за ним в виде полотна. При остывании на воздухе получается стеклянный лист. Однако он получался не с параллельными кромками, а в виде клиновидного полотнища. Следующим шагом на пути разработки механизированного способа было изобретение бельгийца Фурко. Он предложил положить на поверхность расплавленной массы керамический брус («лодочку») с продольной щелью. Керамика легче расплавленной стеклянной массы и потому лодочка плавает на поверхности. Если нажать на лодочку, то расплавленная масса выдавливается из щели. На нее опускают «приманку» и тянут вверх. Если скорость подъема приманки будет равна скорости выдавливания стекломассы, то получится правильное полотнище с параллельными кромками. Дальнейшее завершение решения проблемы носит чисто технический и конструкторский характер — устанавливаются подъемные валики, холодильник и другие приспособле-

ния. Толщина листа зависит от скорости подъема и скорости охлаждения листа.

В настоящее время оконное стекло производят по данному способу. Имеется и несколько другой вариант технологического оформления процесса производства листового стекла, который используют в США. В нем вместо лодочки с каждого борта полотна располагается пара роликов, между которыми и проходит полотно. Ролики препятствуют сужению полотна и потому отпадает необходимость в лодочке.

В современном строительстве для остекления общественных зданий, гостиниц и витрин магазинов, а также для авто- и вагоностроения, широко используют стекло толщиной 6—8 мм и даже до нескольких сантиметров. Такое стекло называют зеркальным. Оно изготавливается методом проката с последующей шлифовкой и полировкой. Когда говорят о здании, построенном из стекла и бетона, то имеют в виду именно такое зеркальное стекло.

Из сказанного видно, какими усилиями далось человеку прозрачное стекло. Однако в некоторых деталях промышленного и бытового интерьера необходимо, чтобы стекло, наоборот, было непрозрачным, но пропускало свет. Стекло для таких целей подвергают пескоструйной обработке или грубой шлифовке. В настоящее время с этой же целью изготавливают узорчатое листовое стекло, т. е. имеющее какой-либо рисунок. Его получают прокатом на столах или между вальцами, на которые нанесен рисунок.

Мелкие стеклянные изделия делают матовыми обработкой фтороводородной (плавиковой) кислотой. Последняя взаимодействует с диоксидом кремния, находящимся на поверхности, с образованием летучего тетрафторида кремния SiF_4 в соответствии с уравнением

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Вряд ли современный человек может оценить тот комфорт и удобство, которое дает ему прозрачное листовое стекло. Человек рождается в светлом и теплом помещении и принимает это как должное.

Фотохромные стекла изменяют окраску под действием излучения. В настоящее время получили распространение очки со стеклами, которые при освещении темнеют, а в отсутствие интенсивного освещения вновь становятся

бесцветными. Такие стекла применяют для защиты от солнца сильно остекленных зданий и для поддержания постоянной освещенности помещений, а также на транспорте. Фотохромные стекла содержат оксид бора B_2O_3, а светочувствительным компонентом является хлорид серебра $AgCl$ в присутствии оксида меди(I) Cu_2O. При освещении происходит процесс

$$AgCl \xrightarrow{h\nu\ (\text{свет})} Ag^0 + Cl^0$$

Выделение атомарного серебра приводит к потемнению стекла. В темноте реакция протекает в обратном направлении. Оксид меди(I) играет роль своеобразного катализатора.

При интенсивном облучении стекла (в том числе и лабораторного) γ-лучами, нейтронами и в меньшей мере α- и β-лучами также происходит окрашивание стекла (чаще в темные и черные цвета). Это связано с изменением структуры стекла и образования ионов, которые играют роль «цветовых центров». При нагревании стекла до температур, близких к температуре размягчения, окраска исчезает. Иногда подобные стекла используют в качестве дозиметров больших доз излучений.

Витраж — это декоративная орнаментальная или тематическая композиция, изготовленная из кусков разноцветного стекла, заполняющая оконный проем. Витраж широко использовался для архитектурного оформления готических храмов. Позже в виде витражей начали выполняться гербы городов в городских ратушах и других зданиях общественного назначения. В подражание этому дворянские дома в виде витражей стали оформлять семейные гербы.

Искусство витража получило развитие в эпоху средневековья и достигло наибольшего расцвета в эпоху Возрождения. Слово витраж происходит от франц. vitre — оконное стекло. Кроме разноцветного стекла использовались стекла, расписанные красками. В качестве последних широко применяли тонкорастертые смеси оксидов металлов (меди, железа и др.) с легкоплавким стеклом. Смеси замешивались на воде, вине или растительном масле и в виде кашицы наносились на стекло. После высыхания расписанное стекло подвергалось обжигу при умеренной температуре. По описанию монаха Теофила в XII в. витражи изготавливались следующим образом. Заранее нарезанные и хорошо подогнанные друг к другу

куски цветного стекла обертывались по краям полосками свинца. Обернутые куски раскладывались на столе и плотно подгонялись один к другому, а затем свинцовые перемычки спаивались припоем из сплава олова и свинца. Спаивание проводилось с обеих сторон.

В настоящее время искусство витража начинает возрождаться. Особенно ярко проявляется это в Прибалтике.

Хрусталь, хрустальное стекло — это силикатное стекло, содержащее различное количество оксида свинца. Часто на маркировке изделия указывается содержание свинца. Чем больше его количество, тем выше качество хрусталя. Хрусталь характеризуется высокой прозрачностью, хорошим блеском и большой плотностью. Изделия из хрусталя в руке чувствуются по массе.

Строго хрусталем называют свинцово-калиевое стекло. Хрустальное стекло, в котором часть K_2O заменена на Na_2O, а часть PbO заменена на CaO, MgO, BaO или ZnO, называют полухрусталем.

Считают, что хрусталь был открыт в Англии в XVII столетии.

Кварцевое стекло. Его получают плавлением чистого кварцевого песка или горного хрусталя, имеющих состав SiO_2. Для изготовления кварцевого стекла требуется очень высокая температура (выше 1700 °С).

Расплавленный кварц обладает высокой вязкостью и из него трудно удаляются пузырьки воздуха. Поэтому кварцевое стекло часто легко узнается по заключенным в нем пузырькам. Важнейшим свойством кварцевого стекла является способность выдерживать любые температурные скачки. Например, кварцевые трубы диаметром 10—30 мм выдерживают многократное нагревание до 800—900 °С и охлаждение в воде. Брусья из кварцевого стекла, охлаждаемые с одной стороны, сохраняют на противоположной стороне температуру 1500 °С и потому используются в качестве огнеупоров. Тонкостенные изделия из кварцевого стекла выдерживают резкое охлаждение на воздухе от температуры выше 1300 °С и потому с успехом используются для высокоинтенсивных источников света. Кварцевое стекло из всех стекол наиболее прозрачно для ультрафиолетовых лучей. На этой прозрачности отрицательно сказываются примеси оксидов металлов и особенно железа. Поэтому для производства кварцевого стекла, идущего на изделия для работы с ультрафиолетовым излучением, предъявляются особо

жесткие требования к чистоте сырья. В особо ответственных случаях кремнезем очищается переводом в тетрафторид кремния SiF_4 (действием плавиковой кислоты) с последующим разложением водой на диоксид кремния SiO_2 и фтороводород HF.

Кварцевое стекло прозрачно и в инфракрасной области.

Ситаллы — стеклокристаллические материалы, получаемые регулируемой кристаллизацией стекла. Стекло, как известно, — это твердый аморфный материал. Его самопроизвольная кристаллизация в прошлом приносила убытки на производстве. Обычно стекломасса довольно стабильна и не кристаллизуется. Однако при повторном нагревании изделия из стекла до определенной температуры стабильность стекломассы снижается и она переходит в тонкозернистый кристаллический материал. Технологи научились проводить процесс кристаллизации стекла, исключая его растрескивание.

При производстве изделий из стеклокристаллических материалов сначала формуют стеклянные изделия, которые повторным нагреванием подвергают направленной кристаллизации.

Ситаллы обладают высокой механической прочностью и термостойкостью, водоустойчивы и газонепроницаемы, характеризуются низким коэффициентом расширения, высокой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями. Они применяются для изготовления трубопроводов, химических реакторов, деталей насосов, фильер для формования синтетических волокон, в качестве футеровки электролизных ванн и материала для инфракрасной оптики, в электротехнической и электронной промышленности.

Прочность, легкость и огнестойкость обусловили применение ситаллов в жилищном и промышленном строительстве. Из них изготавливают навесные самонесущие панели наружных стен зданий, перегородки, плиты и блоки для внутренней облицовки стен, мощения дорог и тротуаров, оконные коробки, ограждения балконов, лестничные марши, волнистую кровлю, санитарно-техническое оборудование. В быту с ситаллами чаще встречаются в виде белой непрозрачной жаростойкой кухонной посуды. Установлено, что ситаллы выдерживают около 600 резких тепловых смен. Изделия из ситаллов не царапаются и не прогорают. Их можно снять с плиты в раскаленном до красна состоянии и опустить в ледяную

воду, извлечь из холодильника и поставить на открытое пламя, не опасаясь растрескивания или разрушения.

Ситаллы — один из видов стеклокристаллических материалов, которые ведут свою историю всего лишь с 50-х годов текущего столетия, когда был выдан на них первый патент.

«Безопасные» стекла. Вероятно, каждому городскому жителю довелось видеть на автотранспорте разбитое лобовое стекло. Первым из «безопасных» стекол, примененных для остекления автомобилей, был триплекс. Он и в настоящее время несет свою службу. При ударе на триплексе образуются многочисленные радиальные и концентрические трещины, но не осколки. Это резко снижает возможность ранения осколками стекла пассажиров. Триплекс состоит из пакета, образованного из двух или более листов обыкновенного стекла, между которыми проложена прозрачная пластичная пленка, прочно соединенная со стеклом склеивающим составом. Благодаря прочной склейке образующиеся при ударе осколки удерживаются на прокладке. Наиболее широко распространенным является трехслойный триплекс. В качестве органической прокладки в нем используют целлулоид. Его изготовление включает следующие операции: стекла покрываются с одной стороны раствором желатина в воде и высушиваются, целлулоидная прокладка обрабатывается с двух сторон дигликолево-спиртовым составом, собранный пакет помещается в вакуум, а затем подогревается до 100 °С и прессуется в автоклаве при давлении около 15 атм. Заключительной операцией после обточки абразивными кругами является шпаклевка кромок триплекса смолистыми составами, предотвращающая действие воды на желатин и расслаивание изделия.

В промышленном строительстве широко применяют «армированное» стекло, внутрь которого введена металлическая сетка. Это стекло также может быть отнесено к безопасным, так как при ударе его осколки не рассыпаются, а удерживаются сеткой. «Армированные» стекла обладают противопожарными свойствами, поскольку задерживают развитие пламени в помещениях. Это происходит потому, что от пламени такие стекла не высыпаются из рамы, а лишь растрескиваются. В результате они препятствуют образованию сквозняков, раздувающих огонь.

Пеностекло — пористый материал, представляющий собой стеклянную массу, пронизанную многочисленными

пустотами. Оно обладает тепло- и звукоизоляционными свойствами, небольшой плотностью (примерно в 10 раз легче кирпича) и высокой прочностью, сравнимой с бетоном. Пеностекло не тонет в воде и потому используется для изготовления понтонных мостов и спасательных принадлежностей. Однако его главная область применения — строительство. Пеностекло является исключительно эффективным материалом для заполнения внутренних и наружных стен зданий. Оно легко поддается механической обработке: пилением, резанием, сверлением и обтачиванию на токарном станке.

Для изготовления пеностекла используют стеклянный бой и различные отходы стекольного производства. К ним добавляют пенообразователи, которые образуют газы при высокой температуре: кокс, мел и др. Стеклянный бой и пенообразователи подвергаются тонкому измельчению и хорошо перемешиваются. Смесь помещается в железные формы и нагревается в печи до 700—800 °С, при которых пылинки стекла спекаются и образуют полости. При дальнейшем повышении температуры пенообразователи приводят к образованию газов, растягивающих стеклянные полости (процесс вспенивания). Затем следует довольно резкое охлаждение, в результате чего вязкость стекольной массы повышается, пена становится устойчивой и при дальнейшем охлаждении окончательно закрепляется.

Стеклянная вата и волокно. При нагревании стекло размягчается и легко вытягивается в тонкие и длинные нити. Тонкие стеклянные нити не имеют и признаков хрупкости. Их характерным свойством является чрезвычайно высокое удельное сопротивление разрыву. Нить диаметром 3—5 мкм имеет сопротивление на разрыв 200—400 кг/мм^2, т. е. приближается по этой характеристике к мягкой стали. Из нитей изготавливают стекловату, стекловолокно и стеклоткани. Не трудно догадаться об областях использования этих материалов. Стекловата обладает прекрасными тепло- и звукоизоляционными свойствами. Ткани, изготовленные из стеклянного волокна, обладают чрезвычайно высокой химической стойкостью. Поэтому их применяют в химической промышленности в качестве фильтров кислот, щелочей и химически активных газов. Вследствие хорошей огнестойкости стеклоткани применяют для пошива одежды пожарных и электросварщиков, театральных занавесей, драпировок, ковров и т. п. Стеклоткани кроме огнестойкости и хими-

ческой стойкости обладают также высокими электроизоляционными свойствами.

Переработка в стекловату осуществляется продавливанием стекломассы через термостойкую пластину с многочисленными отверстиями («фильерами»). Вытекающие через фильеры нити захватываются вращающимся барабаном, наматываются на него и растягиваются. Растяжение нити (утоньшение) зависит от скорости вращения барабана. Роль барабана иногда играет вращающийся диск, на который падает нить.

Существует и принципиально иной способ вытягивания нитей: на вытекающие из фильер нити направляется струя пара или сжатого воздуха. Стеклянные нити растягиваются и в спутанном состоянии образуют войлок.

Стеклопластики и стеклотекстолиты. Первыми называют материалы, получаемые путем горячего прессования стекловолокна, перемешанного с синтетическими смолами. В качестве смол чаще всего используют полиэфирные, фенольные, эпоксидные и карбамидные. В стеклопластиках стекловолокно играет роль армирующего материала, придающего изделиям высокую механическую прочность при малой плотности. Они успешно конкурируют с алюминием и сталью.

В строительстве стеклопластики (волнистые и плоские) применяют для покрытия крыш и для устройства внутренних перегородок. В судостроительной промышленности из них делают корпуса лодок и катеров, в электротехнической их применяют для изготовления аккумуляторных батарей, а в угольной — для труб и призабойных стоек. В некоторых странах из них изготавливают кузова автомобилей, не подвергающиеся коррозии.

Стеклопластики на основе стеклянных тканей называют стеклотекстолитами. Их получают пропиткой теми же смолами стеклотканей. Затем заготовки сушат, разрезают на куски определенного формата, собирают в пакеты и прессуют под давлением.

Стеклопластики изготавливают также на основе нетканых стекломатериалов. По сравнению со стеклотекстолитами последние имеют меньшую прочность на разрыв. Эти материалы идут на изготовление облицовочных изделий, жесткой кровли, стеклошифера, стеклочерепицы, оконных проемов.

Посуда из стекла. Качество посуды зависит от состава стекла, способа ее выработки и характера декоративной обработки. Самым дешевым стеклом является

кальциево-натриевое. Для посуды улучшенного качества используют кальциево-натриево-калиевое стекло, а для посуды высших сортов — кальциево-калиевое. Самые лучшие сорта посуды изготавливают из хрусталя.

Посудные изделия вырабатывают выдуванием или прессованием. Выдувание, в свою очередь, бывает машинным и ручным. Способ выработки, естественно, отражается на качестве посуды. Сложные по форме и художественные изделия изготавливают только ручным способом. Прессованные изделия легко отличаются от выдутых характерными мелкими неровностями на поверхности, в том числе и на внутренней. На выдутых изделиях они отсутствуют.

Декоративная обработка посуды подразделяется на матирование, гравирование, травление и шлифовку.

Матирование заключается в нанесении матового рисунка при сохранении блестящего фона и реже, наоборот, создании матового фона, а рисунок создается блестящими частями изделия. Для матирования поверхности используют пескоструйные аппараты, в которых создается струя сухого песка. Песчинки оставляют на поверхности мелкие сколы и царапины, которые и придают ей матовый вид, превращая блестящую поверхность изделия в непрозрачную. Для защиты части поверхности от струи песка используют шаблоны, которые накладывают на поверхность изделия. Их изготавливают из резиновых или цинковых листов.

Гравирование изделий проводят при помощи медных вращающихся дисков диаметром 2—10 мм, на которые подается масло с наждачным порошком. Простые рисунки наносят на стеклоизделия при помощи машин посредством пульсирующего нажимания на поверхность специальными иглами. Такие машины по заданной программе могут обрабатывать одновременно четыре-шесть и более изделий.

Травление изделий проводят фтороводородной кислотой. Они предварительно покрываются предохранительным слоем мастики, состоящей из смеси стойких к фтороводородной кислоте веществ (воск, парафин, битум, канифоль). По слою мастики с помощью металлической иглы прорезается рисунок, обнажающий поверхность стекла, подлежащего травлению. Далее изделие помещают на 20—30 мин в травильную ванну, заполненную фтороводородной кислотой или ее смесью с небольшим количеством серной кислоты. В зависимости

от концентрации травильного раствора рисунок может быть блестящим или матовым. При использовании газообразного фтороводорода рисунок всегда получается матовым.

После завершения процесса травления изделия промывают водой, а затем для снятия защитной мастики нагревают паром или помещают в ванну с горячей водой.

Декоративная шлифовка основана на удалении части стекла с поверхности изделия. Она бывает поверхностная (валовая) и глубокая (алмазное гранение).

При валовой шлифовке создают на поверхности изделия срезы в виде кружков и овалов, а также нарезают на округлой поверхности плоские грани (обычно не по всей высоте, а на некоторой ее части). Их нарезают при помощи вертикальных кругов из естественных камней или из искусственных наждачных корундовых материалов. Вышлифованное место получается матовым и для восстановления прозрачности на нем проводится полировка на пробковых, деревянных (тополевых) или войлочных кругах.

Алмазному гранению подвергается главным образом хрустальная посуда. Это гранение заключается в прорезании глубоких клинообразных канавок, которые создают пучки лучей, звездочек и других фигур.

Глубокое гранение проводят на корундовых кругах. Круги с алмазной крошкой позволяют резко увеличить скорость резания. Однако у специалистов и ценителей хрусталя изделия, обработанные алмазным инструментом, ценятся ниже, чем обработанные корундовым. Часто для удешевления обработки изделия прессуют, а затем по углублениям проходят резцом. Естественно, такое изделие ценится гораздо ниже.

После алмазного гранения изделие подвергают шлифовке. Однако иногда канавки алмазной грани оставляют матовыми. Вкусы покупателей различны и стеклоделы должны учитывать это.

Благодаря алмазному гранению изделия приобретают особый блеск и дают игру света, особенно при искусственном освещении. Глубокой шлифовке можно подвергать изделия достаточной толщины. Поскольку хрустальное стекло характеризуется большой вязкостью и быстро охлаждается, выдуваемые из него изделия чаще всего имеют толстые стенки. Такие изделия хорошо поддаются алмазному гранению.

Алмазное гранение и поверхностная шлифовка особенно эффективны на изделиях из многослойного цветного стекла. Срезы обнажают нижележащие слои и в результате получается узор различной окраски.

КЕРАМИКА

Керамические изделия широко представлены в быту и строительстве. Слово керамика настолько прочно вошло в русский язык, что мы удивляемся, когда узнаем, что оно иностранного происхождения. На самом же деле слово керамика берет свое начало из Греции. Греческое слово keramos означает — глиняная посуда. Керамические изделия издревле получали обжигом глин или их смесей с определенными минеральными добавками. Раскопки показывают, что керамические изделия производятся человеком с эпохи неолита (8—3 тыс. лет до н. э.). Поскольку глины весьма распространены в природе, гончарное ремесло широко и часто независимо развивалось в различных частях света, относительно легко перенималось и распространялось.

Глины — несцементированные осадочные породы с преобладанием определенных минералов, которые по химическому составу являются гидроалюмосиликатами. Геологи различают около шестидесяти различных видов глин. В настоящее время считают, что для глинистых минералов характерно наличие слоев, включающих атомы кремния, окруженные четырьмя атомами кислорода $[SiO_4]$, и атомы алюминия, окруженные шестью атомами кислорода $[AlO_6]$. Основными свойствами глин являются пластичность и огнеупорность. Порошок глины, замешанный с водой, образует вязкое тесто, способное формоваться и сохранять приданную ему форму. Обожженное в огне тесто приобретает каменистую твердость и крепость. На этих двух свойствах глины зиждется керамическая промышленность — одна из самых древних на Земле и в прошлом одна из самых важных по своему значению для прогресса человека.

Еще в древние времена было установлено, что хорошая связанность и вязкость глины, идущей на изготовление керамических изделий, достигается ее промораживанием. Для этого глину помещают в бурты высотой 0,7—0,8 м, поливают водой и закрывают землей. Например, для производства высококачественной черепицы промораживание в буртах проводят до семи лет.

Первыми керамическими изделиями были строительные материалы: кирпич, плитки, черепица и другие, поскольку они имеют простую форму и более доступны в изготовлении. Хозяйственная посуда и емкости: тарелки и блюда, горшки, кувшины, амфоры и др. — требовали более высокого искусства при формовании и обжиге. В третьем тысячелетии до н. э. был изобретен гончарный круг. Это был важнейший шаг в гончарном производстве, так как он позволил резко повысить производительность труда ремесленника и изготавливать посуду с гораздо более тонкими стенками. Вслед за изобретением гончарного круга для изготовления посуды типа тарелок стали применять шаблоны, что было следующим шагом в налаживании массового производства керамических изделий.

Керамика по сравнению с металлами, стеклом, деревом в наименьшей степени подвержена атмосферным воздействиям и потому образцы древнейших керамических изделий дошли до наших дней в сравнительно хорошем состоянии и в большом количестве. Они дают важную информацию историкам и искусствоведам об уровне культуры народов и об уровне развития техники различных эпох.

Уже во втором тысячелетии до н. э. две крупные греческие цивилизации: островная (Крит) и континентальная (Микены) — имели очень высокий технический и художественный уровень керамического производства. Образцы микенского керамического искусства периода с X по VIII в. до н. э. содержали в себе зародыши будущего классического греческого искусства. По виду декора, которым украшались вазы и другие керамические изделия, этот период искусствоведы называют геометрическим, а по месту самых крупных при раскопках находок — периодом дипилонского стиля. Его характерной чертой было лентообразное ритмическое расположение геометрических мотивов, в том числе и заимствованных из природы. В VII в. до н. э. керамика заняла важное место в совокупности памятников, которые,

вместе взятые, мы воспринимаем как древнегреческое искусство. Этот период характеризуется образцами керамических изделий, сочетающих в себе высокий технический уровень и тонкий художественный вкус, выражающийся в целесообразности форм изделий и способах их декорировки. В это время уже произошло разделение труда и использовалась специализация в осуществлении последовательных производственных операций.

К вопросам художественной ценности керамических изделий мы еще вернемся. В настоящее время керамические материалы делят на грубые и тонкие. Первые характеризуются высокой пористостью и высоким водопоглощением (не ниже 5—10 %). К ним относятся строительный кирпич, терракота, стенная майолика, плитки для пола, черепица. Тонкую керамику, в свою очередь, делят на пористую и плотную. К тонкой пористой керамике относят фаянс, полуфарфор, белую и цветную майолику, а к тонкой плотной керамике — фарфор.

Терракота — разновидность грубой керамики. Она известна с эпохи неолита, т. е. более 5 тыс. лет до н. э. Слово терракота итальянское. Его дословный перевод означает обожженная земля. Терракота выпускается промышленностью в виде неглазурованных однотонных керамических изделий с пористым черепком красного, коричневого или кремового цветов. Цветовой оттенок терракоты в значительной степени зависит от условий обжига. Ее водопоглощение от 8 до 10 %. Глины для производства терракоты распространены довольно широко. В современном строительстве терракота используется в виде архитектурно-декоративных изделий и применяется для художественной отделки интерьеров, оформления садов и парков в виде вставок, розеток, барельефов, плиток для стен и садовых дорожек, камней для оград и штакета для клумб.

При обжиге глины в атмосфере углеводородов, образующихся, например, при сжигании смолистых корней хвойных деревьев, можно получить керамические изделия серебристо-черных тонов. Этот цвет обусловлен графитом, образующимся при каталитическом разложении углеводородов на поверхности раскаленной глины. Данным приемом исстари пользовались украинские кустари-гончары, изготавливая свою известную черную неглазурованную керамическую посуду.

Дренажные трубы применяют при мелиоративных работах в сельском хозяйстве, при осушении торфяных

болот, а также при осушении местности под зданиями и сооружениями.

Их изготавливают из кирпичных глин, не содержащих гальки. Их пористость может достигать 20 %. Дренажные трубы чаще всего делают гладкими, неглазурованными, без раструбов для укладки впритык. Иногда выпускают глазурованные трубы с отверстиями для воды и фланцами. Эти трубы более прочные и менее размокают в сырых грунтах.

Майолика близка по свойствам и качеству к терракоте, только в отличие от последней покрыта глазурью. Глазурь придает изделию влагонепроницаемость, предохраняет от загрязнений, улучшает внешний вид, повышает прочность. Для грубых керамических изделий, к числу которых относится и майолика, доступной и дешевой является соляная глазурь. Для ее нанесения на поверхность изделия в топку раскаленной печи (1040—1180 °C) вводят каменную соль ($NaCl$) и водяной пар. При этой операции в окислительной атмосфере цвет изделия будет коричнево-желтым, а в восстановительной — серым. Изделия, покрытые соляной глазурью, имеют неровную поверхность, что снижает качество изделий. При соляном глазуровании происходит гидролиз хлорида натрия и хорошие глазури имеют состав от $Na_2O \cdot 0{,}5Al_2O_3 \cdot 2{,}8SiO_2$ до $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5{,}5SiO_2$.

Полноценная глазурь — прозрачное бесцветное или окрашенное стекловидное покрытие, хорошо растекающееся при нанесении на черепок. Глазурь обеспечивает изделию гладкость поверхности и декоративный эффект. Прочности сцепления глазури с черепком способствует оксид кальция CaO. Он приводит к образованию промежуточного слоя, воспринимающего и гасящего напряжения, возникающие между глазурью и черепком при быстрой смене температур вследствие различных коэффициентов температурного расширения. Поэтому в майоликовых массах для производства печных кафелей (для которых неизбежны частые температурные перепады) содержание CaO доходит до 37—38 %.

Глазури можно рассматривать как неопределенного состава химические соединения кремнезема с другими оксидами. Состав наиболее распространенных глазурей можно выразить соотношением основных компонентов: $1(M_2O + M'O):(0{,}5 \div 1{,}4)Al_2O_3:(5 \div 12)SiO_2$, где M — ионы щелочных, а M' — ионы щелочно-земельных металлов, а также Pb(II), Fe(II). Низкие пределы Al_2O_3 и SiO_2 характерны для фаянсовых глазурей, а высокие — для фарфоровых. Как правило, глазурь наносится на уже обожженное фарфоровое или фаянсовое изделие, после чего проводят дополнительный обжиг. При этом обжиге глазурь реагирует с черепком с образованием промежуточного слоя, который обеспечивает их сопряжение.

Высказываются предположения, что слово «майолика» происходит от острова Мальорки в Средиземном море — главного центра по экспорту испано-мавританской керамики в Италию. Майолика широко применялась уже в 2—1 тысячелетии до н. э. в Ассиро-Вавилонии, затем в Средней Азии, позднее в Испании и Италии. В X—XII вв. в Киевской Руси майолику использовали для облицовки стен, настилки полов, обрамления оконных и дверных проемов в церковных и дворцовых зданиях. В наше время она широко применяется для отделки интерьеров общественных и промышленных зданий. Со временем на поверхности майолики появляется сетка волосяных трещин, что свидетельствует о большом различии коэффициентов температурного расширения глазури и черепка.

Терракотовые и майоликовые изделия часто имеют сложную конфигурацию. Для ее придания изделия отливают в гипсовых формах или штампуют на прессах в металлических пресс-формах.

Фаянс. До изобретения фарфора фаянс был самым ценным керамическим материалом. От фарфора он отличается гораздо большим содержанием глины (до 85 %) и характеризуется гораздо более высокой пористостью, водопоглощением (до 20 %), а также меньшей, по сравнению с фарфором, механической прочностью. Температура обжига фаянса значительно ниже (вплоть до 950 °C), чем температура обжига фарфора. В зависимости от качества глины цвет фаянса изменяется от белого до кремового. По причине высокой пористости фаянсы всегда покрывают глазурью. Поэтому некоторые виды майолики приближаются к фаянсу. Глазурь может быть прозрачной, цветной или глушоной. Введением в состав фаянсовой массы шамота — алюмосиликатного материала, содержащего 30—45 % оксида алюминия Al_2O_3 и 54—70 % диоксида кремния SiO_2, получают шамотированный фаянс, который обладает повышенной термостойкостью и устойчивостью к ударам. Из такого фаянса изготавливают ванны, раковины и другие санитарно-технические изделия.

Название «фаянс» произошло от города Фаэнца (Северная Италия), в окрестностях которого в XIV—XV вв. было широко развито керамическое ремесленничество. В третьей четверти XVI в., вследствие восхищения китайским фарфором, который ввозился в Италию через Венецию, в Фаэнца налаживается и интенсивно развивается производство белой майолики. Однако нужно иметь в виду, что в это время в Европе майоликовые изделия называли фаянсовыми.

Фаянс, производившийся в Европе, характеризовался непросвечиваемостью. Персидский фаянс, производство которого прошло длительную эпоху подъема и расцвета (с X по XVII вв. н. э.), имел хорошо просвечивающий черепок. Он готовился из массы, богатой кварцем, с небольшими добавками остекленной после обжига глины.

На всех старинных фаянсовых изделиях на глазури имеется сетка мелких трещин. (Специалисты называют сетку этих трещин — цеком. На фарфоровых глазурях цек встречается гораздо реже.) Для коллекционеров и ценителей керамики сетка трещин служит признаком возраста изделия. Причиной разрыва глазури и образования трещин является склонность фаянса к обратимому поглощению влаги и набуханию, вследствие чего объем черепка увеличивается в пределах 0,016—0,086 %.

Фарфор — самая благородная керамика. Это материал, состоящий из каолина, глины, кварца и полевого шпата. Его характерные признаки: белый цвет, отсутствие пористости, высокая прочность, термическая и химическая стойкость. Для хозяйственного фарфора ценится просвечиваемость. Различают две основные разновидности фарфора.

1. Твердый — с небольшими добавками плавня (полевого шпата) и потому обжигаемый при сравнительно высокой температуре (1380—1460 °С). Масса классического твердого фарфора состоит из 25 % кварца, 25 % полевого шпата и 50 % каолина и глины. 2. Мягкий — с повышенным содержанием плавней, обжигаемый при температуре 1200—1280 °С. Кроме полевого шпата в качестве плавней используют мрамор, доломит, магнезит, жженую кость или фосфорит. С увеличением содержания плавней возрастает количество стекловидной фазы и потому улучшается просвечиваемость фарфора, но снижаются прочность и термостойкость. Глина сообщает фарфоровой массе пластичность (необходимую для формования изделий), но снижает белизну фарфора. В качестве эталона для оценки белизны фарфора используют свежеосажденный сульфат бария $BaSO_4$. Белизна характеризуется интенсивностью рассеивания света, которая регистрируется фотометром.

Благодаря прекрасным декоративным свойствам, фарфор привлек внимание европейцев с начала XVI в., когда он впервые был привезен в Европу португальскими купцами из Китая — родины фарфора. В Китае же он был известен уже в 220 г. до н. э. В сравнительно больших количествах китайский фарфор стал ввозиться в Европу в середине XVI в. Естественно, что в разных странах Европы были попытки открыть секрет производства фарфора. Рецептуру европейского фарфора разработал в 1703 г. немецкий физик Эренфрид Чирнгауз, который в 1707 г. привлек к своим работам Беттгера. В 1708 г. Чирнгауз внезапно умирает и Беттгер выдает себя за изобретателя состава и технологии производства фарфора. В 1715 г. он основывает знаменитую и по сей день Майсенскую фарфоровую фабрику.

В России состав фарфора был разработан Д. И. Виноградовым в 1746 г. и налажено его производство на императорском заводе под Петербургом (ныне фарфоровый завод им. М. В. Ломоносова).

Природа создала благоприятные предпосылки для изобретения фарфора именно в Китае. Дело в том, что в провинции Цзянь-си близ города Дзинь-дэ-чжэнь имеются неисчерпаемые запасы уникального минерала — «фарфорового камня», благоприятный состав которого значительно упрощает составление композиции фарфоровой массы. Конечно, в любом ремесле есть свои секреты и нюансы. Например, для улучшения формовочных свойств сырья фарфоровая масса, шедшая на изготовление знаменитого китайского фарфора «яичной скорлупы», т. е. изделий с очень тонкими стенками, выдерживалась в закрытом состоянии в земле по 100 лет!

Обычно проводят два обжига фарфоровых изделий: первый на «утиль», второй — «политой». Первый обжиг на «утиль» имеет целью спечь изделие и обеспечить ему определенную пористость и прочность, достаточную для глазурования водной суспензией. Второй обжиг необходим для расплавления глазури на поверхности изделия и осуществления ее взаимодействия с материалом черепка.

Роспись фарфоровых изделий бывает подглазурная и надглазурная. Краски для подглазурной росписи долж-

ны выдерживать температуру политого глазурного обжига. Поэтому их набор ограничен. Они не должны разлагаться и растворяться в глазури при обжиге. В качестве керамических красок в настоящее время используют исключительно оксиды металлов. Оксид кобальта дает синий цвет, никеля — коричневый, меди — зеленый или сине-зеленый, хрома — зеленый, марганца — коричневый или фиолетовый, железа — желтый или красный, урана — желтый.

Надглазурными красками также являются оксиды металлов. Они закрепляются на поверхности сплавлением с глазурью при третьем — «декоративном» обжиге, осуществляемом при относительно невысоких температурах (770—850 °С). Поэтому палитра этих красок значительно шире, чем подглазурных, но они стираются с черепка при долгом употреблении. Для лучшего сплавления надглазурных красок с глазурью их предварительно смешивают с флюсами (легкоплавкими стеклами, содержащими оксиды свинца, бора и кремния), которые придают краскам дополнительный блеск. На оттенке красок отражаются состав и характер флюса. В состав красителей надглазурных красок входят $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ — желто-красный цвет, $Co_2O_3 \cdot Mn_3O_4 \cdot Cr_2O_3$ — черный, $0{,}25Fe_2O_3 \cdot ZnO$ — светло-коричневый, $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ — коричневый, $CoO \cdot Al_2O_3$ — голубой, Cr_2O_3 — зеленый и др.

Фарфоровые изделия весьма разнообразны по своему химическому составу, по свойствам и назначению. Приведем несколько наиболее известных типов фарфора и их характерные особенности.

Фарфор бисквитный — матовый, без глазури. Существует мнение, что бисквитным его называют по причине двукратного обжига. Приставки «бис» и «би» во многих языках означают два. При производстве фарфора сначала производят обжиг, который называют утильным, а затем следует обжиг при глазуровании. Бисквитный фарфор также обжигается дважды, но второй раз без глазури. В настоящее время технология производства бисквитного фарфора может и не включать второго обжига.

Фарфор костяной — мягкий фарфор, непременной составной частью которого является зола костей крупного рогатого скота, состоящая главным образом из фосфата кальция. В настоящее время ее иногда заменяют природными фосфатами кальция. Изготовленные

из костяного фарфора изделия характеризуются высокой белизной, просвечиваемостью и декоративностью. Специалисты считают, что костяной фарфор начал производить И. Спод в 1759 г. в окрестности г. Сток-он-Трет (Англия). В нашей стране изделия из костяного фарфора высокого качества выпускает фарфоровый завод им. М. В. Ломоносова в Санкт-Петербурге.

Фарфор фриттованный — хорошо просвечиваемый мягкий фарфор, производимый во Франции с 1738 г. Он содержит 30—50 % каолина, 25—35 % кварца, 25—35 % богатой щелочью стекольной фритты. Фритты — композиционные добавки к фарфоровой массе, обеспечивающие образование стекловидной фазы, а следовательно, и обусловливающие просвечиваемость фарфора. В состав фритт входят: песок, сода, селитра, гипс, поваренная соль и измельченное свинцовое стекло.

Если в первобытные времена изделия из керамики имели сугубо утилитарное значение, то со временем они становятся объектом художественного творчества. Уже в VII в. до н. э. в Древней Греции керамические изделия достигли высокого художественного уровня. Наружная поверхность древнегреческой керамики до обжига покрывалась тонким слоем ангоба — белой или цветной глины, наносимой для залицовки неровностей и придания изделию качественного внешнего вида и желаемого цвета. Украшения на изделии писались люстром, т. е. глиноземной краской, которая в результате обжига принимала блестящий черный цвет. По стилю росписи отличали различные периоды изготовления керамики. К концу VI в. до н. э. в художественном оформлении керамических изделий происходит перемена — наружную поверхность изделия целиком покрывают черной краской. Незакрашенными оставляли лишь контуры фигур, а детали рисунка затем прорисовывали тонкой кисточкой. В период классического древнегреческого искусства (V—IV вв. до н. э.) изготовляются краснофигурные вазы. К тому же периоду относят сосуды, покрытые слоем белого ангоба и украшенные черной и красной живописью. Такие изделия производились в основном мастерами Аттики, начиная с середины V в. до н. э.

В IV в. до н. э. появляются статуэтки главным образом фигур женщин. Кроме самой Греции эти статуэтки изготавливали в греческих колониях Италии, Малой Азии и на острове Родос. В это же время в связи с начавшимся экономическим ослаблением городов грече-

ской метрополии центры художественного развития керамического производства перемещаются в греческие колонии, в том числе и в Северное Причерноморье, в частности, в Пантикопей в Крыму (на месте современной Керчи). Здесь в VIII—IV вв. до н. э. производили бытовые керамические изделия, отличающиеся высокохудожественной росписью черным тоном по красному черепку или красным тоном по черному фону. Кроме того, здесь продолжилось развитие краснофигурного стиля и на гладкой поверхности сосудов появились расписные рельефы. Способ производства этих изделий по побережью Тавриды, так же как и в самой Греции, был забыт и позднее не возобновлялся.

В III в. до н. э. в украшениях древнегреческой керамики вместо сцен с человеческими фигурами стали встречаться стилизованные узоры на черном фоне. Кроме того, расширилась гамма красок (белая, желтая, красная). В этот период в древнегреческой керамике появляются признаки римского искусства в связи с усилением Римской империи и ее экспансией. В I в. до н. э. появилась красная керамика с ангобом и блестящей наружной поверхностью. На этой керамике начали проставляться знаки клейма гончара. Позднее такие неглазурованные тонкокерамические изделия с водонепроницаемым черепком красного или красно-оранжевого цвета, но еще и с рельефной декорировкой широко производились в Римской империи. Эта керамика получила широкую известность и называлась терра-сигиллята. Слово сигиллята имеет корень от итальянского печать, печатать. Существуют две версии такого названия керамики. По одной она была названа в связи с начавшейся маркировкой изделий мастером, а по другой — в связи с рельефной декорировкой, которая наносилась оттиском. Считают, что изделия терра-сигиллята особенно широко производились в Римской империи в период с 150 г. до н. э. по 200 г. н. э. Производство этих, так же как и древнегреческих керамических изделий, позднее не возобновлялось.

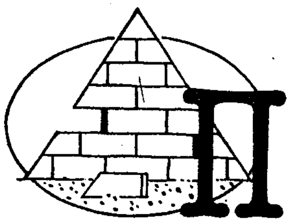
С падением Римской империи постепенно исчезли предпосылки для дальнейшего развития художественной керамики. Эта ситуация длилась несколько столетий, захватив весь период средневековья. Когда же постепенно наметился новый подъем интеллектуальных и творческих сил, то прежде всего получили развитие другие виды ремесла. Искусство керамики возродилось в Европе

лишь в романскую эпоху (конец X и рубеж XII—XIII вв.). Однако вначале это коснулось не столько бытовой, сколько архитектурно-строительной керамики, использовавшейся для оформления замков, монастырей, церквей. Только в XV в., т. е. в начале эпохи Возрождения, керамическое производство получает широкий размах и начинает сближаться с художественным творчеством. Начавшись в странах Южной Европы — в Италии, Франции, Испании, высокохудожественное керамическое производство затем начинает развиваться в Германии, Голландии, Англии и других странах.

Описание характерных особенностей керамических изделий различных стран и различных центров одной и той же страны в данной книге не представляется возможным. Однако один из видов бытовой керамики — **каменная посуда (каменный товар)** заслуживает внимания. Она начала производиться в Германии в XVI в. Эта посуда характеризуется чрезвычайно плотным белым или окрашенным черепком. Черепок не просвечивает даже в тонких слоях и характеризуется водопоглощением, не превышающим 7 %. Сырьем для каменной керамики служит глина, смешанная с полевым шпатом, кварцем, шамотом и другими веществами. Обжиг проводили при температуре 1200—1280 °С. До изобретения фарфора каменная посуда была наибольшим вкладом Германии в мировое развитие керамики. Однако в XVIII в. всемирную известность получила каменная посуда английской фирмы Дж. Веджвуда. Ее отличительная особенность состоит в барельефной декорировке поверхности ваз, бортов тарелок и другими мелкими фигурками и арабесками (стилизованными листьями, цветами) одного цвета на общем фоне изделия другого цвета, например, белый барельеф по зеленому и синему фону.

Происхождение фарфора, фаянса и других художественных керамических изделий антиквары и коллекционеры определяют с помощью имеющихся на изделиях заводских знаков (марки), которые чаще всего выполнялись огнеупорными красками или вдавливались механически по сырому материалу. Иногда вместо заводской марки ставилась монограмма живописца или лепщика. Если изделие не маркировано, то приходится определять его по способу исполнения, форме, характеру черепка, цвету глазури и стилю декора. Знаки маркировки фарфора и фаянса собраны в специальных справочниках и каталогах.

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



Природные или искусственные вещества, в состав которых входит кремнезем SiO_2, называют силикатами. Это слово происходит от лат. silex — кремень. Современная силикатная промышленность — важнейшая отрасль народного хозяйства. Она обеспечивает основные потребности страны в строительных материалах. Стекло является типичным представителем силикатных материалов, но о нем уже была речь. Керамические материалы также относятся к силикатным. Знакомство с ними также уже состоялось. Здесь остановимся главным образом на связующих материалах и материалах, получающихся с их использованием, а также на уникальном строительном материале — древесине.

Известь как связующий материал. Известь — один из древнейших связующих материалов. Археологические раскопки показали, что во дворцах древнего города Кносса, в центральной части острова Крит — в одном из центров эгейской культуры, имелись росписи стен пигментами, закрепленными гашеной известью. Эти дворцы относят к XVI—XV вв. до н. э. В данном случае известь использована и как связующее, и как клей.

«Негашеную известь» (оксид кальция, CaO) получают обжигом различных природных карбонатов кальция. Реакция обжига обратима и описывается уравнением

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2;\ \Delta H = -179\ \text{кДж}$$

Можно отметить, что содержание в негашеной извести небольших количеств неразложившегося карбоната кальция $CaCO_3$ улучшает связующие свойства извести. К этому же приводят небольшие примеси силикатов, алюмосиликатов и ферритов кальция, часто присутствующих в природном карбонате.

Гашение извести сводится к переводу оксида кальция в гидроксид:

$$CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2;\ \Delta H = +65\ \text{кДж}$$

Эта реакция экзотермическая, т. е. протекает с выделением теплоты, что заметно каждому проводящему операцию гашения. Считают, что при хранении негашеной извести контакт с влагой может привести к такому разогреванию, что способно воспламениться дерево.

Для использования извести в качестве связующего ее гасят, готовят тесто, которое затем смешивают с песком в количестве от двух до четырех частей по объему.

Твердение извести связано с физическими и химическими процессами. Во-первых, происходит испарение механически примешанной воды. Во-вторых, гидроксид кальция кристаллизуется, образуя известковый каркас из сросшихся кристаллов $Ca(OH)_2$ и окружающей частицы песка. Кроме того, происходит взаимодействие гидроксида кальция с CO_2 воздуха с образованием карбоната («карбонизация»):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Оба эти процесса (кристаллизация и карбонизация) протекают довольно медленно. Поскольку процесс карбонизации связан с выделением воды, то стены, сложенные с использованием известкового раствора, долго остаются сырыми. Для ускорения процесса карбонизации иногда внутрь домов вносят жаровни с горящими углями, которые и генерируют необходимый углекислый газ:

$$C + O_2 = CO_2$$

Теперь должно быть понятно, что прогреванием отштукатуренных поверхностей электрическими отражательными лампами или сухим теплым воздухом нельзя ускорить процесс карбонизации. Наоборот, это приведет к обезвоживанию штукатурки, что затруднит поглощение ею диоксида углерода.

Плохо или «ложно» высохшая штукатурка может впоследствии привести к отслаиванию пленки масляной краски вследствие образования мыла в результате взаимодействия кальциевой щелочи с жирами олифы (растительного масла).

Чтобы установить зрелость связки или штукатурки, т. е. завершение процесса карбонизации, на них наносят каплю 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина. При наличии не связанной в карбонат извести происходит покраснение.

Добавление песка к известковому тесту необходимо

потому, что в ином случае при затвердевании оно дает сильную усадку и растрескивается. Песок в известковом тесте служит как бы арматурой, которая препятствует изменению объема и растрескиванию при высыхании. Кроме того, песок удешевляет раствор и делает его более пористым, что облегчает удаление испаряющейся воды и доступ CO_2 внутрь связующего материала. В известковом растворе (известковое тесто, замешанное с песком) должно быть столько извести, чтобы ее хватило для заполнения всех пустот между песчинками и обмазывания каждой из них. При большом избытке извести, а также при неравномерном ее распределении (при плохом перемешивании) в местах скопления извести при затвердевании могут появиться трещины.

Для известкового раствора предпочитают применять горный песок, состоящий из угловатых песчинок. Речной песок состоит из округлых, окатанных зерен, что приводит к меньшей прочности связки. Как уже было сказано, наличие в гашеной извести небольшой примеси карбоната кальция $CaCO_3$ улучшает связующие свойства извести. Это обусловлено тем, что частички карбоната кальция играют роль центров кристаллизации при карбонизации и тем самым ускоряют процесс затвердевания.

Красный глиняный кирпич изготавливают из замешанной с водой глины с последующим формованием, сушкой и обжигом. Сформованный кирпич (сырец) не должен давать трещин при сушке. Плохо высушенный сырец при обжиге неизбежно приведет к образованию трещин. Красная окраска кирпича обусловлена наличием в глине оксида Fe_2O_3. Эта окраска получается, если обжиг ведут в окислительной атмосфере, т. е. при избытке воздуха. При наличии в атмосфере восстановителей на кирпиче появляются серовато-синеватые тона.

В настоящее время в строительстве широко используют пустотелый кирпич, т. е. имеющий внутри полости определенной формы. Не теряя существенно теплоизоляционные свойства, такой кирпич позволяет уменьшать массу жилого здания примерно на 25—40 %. Это позволяет существенно сократить затраты при транспортировке и трудозатраты на строительстве.

Для облицовки зданий изготавливают двухслойный кирпич. При его формовании на обычный кирпич наносится слой из светложгущейся или равномерно окрашенной глины. Сушку и обжиг двухслойного облицовочного кирпича производят по обычной технологии.

Важными характеристиками кирпича являются влагопоглощение и морозостойкость. Они взаимосвязаны. По техническим нормам водопоглощение красного глиняного кирпича около 8 %. При понижении температуры вода в порах кирпича замерзает. Поскольку объем льда больше, чем воды, то при замерзании стенки пор испытывают давление, в результате чего могут появиться трещины. Морозостойкость кирпича, так же как и другой строительной керамики, определяют пятнадцатикратным помещением изделия в среду при —15 °С с последующим оттаиванием в воде при +20 °С. Для предотвращения разрушения от атмосферных воздействий кирпичную кладку обычно защищают штукатуркой, облицовыванием плиткой или в крайнем случае окраской. Регулирование пористости и объемной массы кирпича и других керамических изделий, а также придание им определенных теплофизических свойств осуществляют вводом в сырую массу выгорающих добавок — древесных опилок, торфяной крошки, отходов промышленности полимерных материалов или вводом пористых природных минералов.

Производство обжигового полого кирпича обходится в 1,2 раза дороже, чем белого силикатного.

Особым видом глиняного обожженного кирпича является клинкерный. Его применяют для мощения дорог, облицовки цоколей зданий, в гидротехнических сооружениях. Клинкерный кирпич производят из специальных глин с большой вязкостью и малой деформируемостью при обжиге. Он характеризуется сравнительно низким водопоглощением (от 0,9 до 5,5 %), большой прочностью на сжатие и большой износостойкостью. При мощении дорог он рассчитан на эксплуатацию в течение 10—12 лет.

Силикатный кирпич. Сырьем для силикатного кирпича служит известь и кварцевый песок. При приготовлении массы известь составляет 5,5—6,5 % по массе, а вода — 6—8 %. Подготовленную массу прессуют и затем подвергают нагреванию (при температуре около 170 °С) в автоклаве под действием пара высокого давления. Химическая сущность процесса твердения силикатного кирпича совершенно иная, чем при твердении связующего материала на основе извести и песка. При высокой температуре значительно ускоряется кислотно-основное взаимодействие гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ с диоксидом кремния SiO_2 с образованием соли — силиката кальция $CaSiO_3$. Образование последнего и обеспечивает

связку между зернами песка, а следовательно, прочность и долговечность изделия.

Силикатный кирпич имеет светло-серый цвет, но иногда его окрашивают. Для этой цели используют глины или промышленные отходы, содержащие оксиды железа. Водопоглощение силикатного кирпича довольно высокое, но не должно превышать 16 %. Вследствие высокого водопоглощения по сравнению с красным глиняным кирпичом он обладает меньшей морозостойкостью. Силикатный кирпич в основном используют в качестве стенового материала для возведения надземных частей зданий. Его нельзя применять для фундаментов, подвергающихся воздействию грунтовых вод, особенно если последние содержат CO_2, а также для кладки печей, так как он не выдерживает длительного воздействия высоких температур.

Цемент — собирательное название различных порошкообразных вяжущих веществ, способных при смешении с водой образовывать пластичную массу, приобретающую со временем камневидное состояние. Большинство цементов является гидравлическими, т. е. вяжущими веществами, которые, начав твердеть на воздухе, продолжают твердеть и под водой. Первый цемент был открыт во времена Римской империи. Жители местечка Пуццоли, расположенного у подножья вулкана Везувий, заметили, что при добавлении к извести вулканического пепла (пуццоланы) образуется эффективное связующее средство. Сама известь, как известно, проявляет связующие свойства, но в связке неустойчива к воде. Примерно в это же время жители Древней Руси заметили, что устойчивость к воде придает извести измельченная обожженная глина («цемянка»). Такие гидравлические связующие материалы использовали для сооружения каменных построек древнего Киева и Новгорода.

Одним из основных и наиболее распространенных промышленных цементов является портландцемент. Его рецепт был запатентован английским каменщиком Дж. Аспадом в 1824 г. В настоящее время портландцемент готовят обжигом до спекания (т. е. до появления жидкой фазы) смеси известняка и алюмосиликатного компонента (глины, шлака, золы). Спек размалывают и в него вводят некоторые добавки. Он состоит из 60—65 % извести, ~24 % кремнезема SiO_2 и ~8 % глинозема Al_2O_3. В свое время вблизи Новороссийска были найдены огромные залежи породы, по составу

близкой к сырьевой смеси портландцемента. Этот сырьевой источник послужил основой для широкого развития цементной промышленности в районе Новороссийска.

Обычно цементы при твердении в условиях недостаточной влажности дают усадку. Пористая структура затвердевшего цемента и его усадка являются причинами водопроницаемости бетонных конструкций. Для ряда строительных работ рекомендуется применять безусадочный (расширяющийся) цемент. Такие цементы включают в себя расширяющиеся добавки, например гипс. В качестве основы берут тот же портландцемент или другие марки.

Слово цемент происходит от лат. caementum, что означает битый камень.

Строительные растворы применяют для связывания кирпичей, камней и блоков при сооружении стен. Кроме того, их используют для штукатурки стен и потолков с целью получения ровных поверхностей и защиты от внешних воздействий. В строительные растворы входят вяжущее вещество и заполнитель. В качестве основного вяжущего вещества используют цемент, а в качестве заполнителя — песок. Часто в строительные растворы включают смесь двух вяжущих веществ, например цемент и известь. Такие растворы называют смешанными. Для каменной кладки обычно используют цементно-известково-песчаные растворы. Соотношение этих компонентов в объемных частях от 1:0,2:3 до 1:2:12 (цемент:известь:песок).

Для штукатурных работ часто используют растворы на основе смеси цемента, гипса и песка в следующих объемных соотношениях: от 1:0,25:4 до 1:4:6. В таких растворах строительный гипс ускоряет схватывание и твердение, а также устраняет оплывание. Растворы, применяемые для штукатурных работ, не должны давать усадки. Гипс при затвердевании расширяется в объеме. Поэтому его введение в растворы имеет весьма веское обоснование. При оштукатуривании потолков и карнизов дозировку гипса увеличивают, а при штукатурке стен — уменьшают.

Если стремятся повысить пластичность и связность растворов, то вместо гипса предпочитают брать известь.

Асбестоцементные изделия изготавливают из смеси асбеста (~20 %), цемента (~80 %) и воды. Асбест, называемый также горным льном, — это природный волокнистый минерал, способный расщепляться на тон-

чайшие гибкие и эластичные волокна, из которых так же, как и из растительных волокон (лен, хлопок), можно прясть нити и вырабатывать ткани. Асбест негорюч, обладает низкой теплопроводностью и потому изготовленная из асбестовых тканей одежда используется для работы около объектов с высокой температурой. Промышленность выпускает следующие асбоцементные изделия: кровельные (в частности, шифер), стеновые, трубы и др. Как уже было отмечено, асбест — огнестойкий материал, однако при 70 °C он начинает терять прочность. При температуре 368 °C удаляется содержащаяся в нем вода, в результате чего полностью теряется прочность асбеста.

Асбоцементные изделия обладают более высокой прочностью при растяжении, изгибе и ударных нагрузках, чем затвердевшее цементное тесто. Это объясняется армирующими свойствами асбеста, схожими с армирующим действием стальной арматуры в железобетоне. Асбоцементные изделия кроме огнестойкости и теплоизоляционных свойств обладают малой электрической проводимостью, стойкостью к атмосферным воздействиям, хорошей прошиваемостью гвоздями. Они легко обрабатываются режущими и пилящими инструментами. Асбоцементные изделия характеризуются меньшей водопроницаемостью и большей устойчивостью к действию минерализованных вод, чем бетоны и растворы из портландцемента. Асбоцементные кровельные покрытия долговечны, морозостойки, несгораемы, не требуют окраски и редко нуждаются в ремонте. К их недостаткам относятся хрупкость, коробление и, при сильных ветрах, возможность проникания воды через стыки соседних листов.

На основе гипса с введением гидроксида железа(III), получаемого из промышленных отходов, изготавливают теплоизоляционный материал феррон или феррогипс. Его используют для тепловой изоляции аппаратов и трубопроводов, а также в строительстве.

Строительные гипсовые изделия. Примерно в третьем тысячелетии до н. э. в строительстве взамен глины в качестве связующего материала стали использовать гипс. Для этой цели его начали применять даже раньше, чем известь. Уже 5—6 тыс. лет назад египтяне заделывали швы сложенных из камней пирамид гипсом. Такие швы были обнаружены, в частности, в пирамиде Хеопса.

Строительный гипс получают из природного минерала — гипсового камня $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ или из минерала ангидрита $CaSO_4$, а также из отходов некоторых отраслей химической индустрии. Природный гипс содержит примеси глины, песка, известняка, колчедана. Для его использования в качестве строительного материала примеси не должны превышать 35 %.

Гипсовый камень при нагревании примерно до 140 °C теряет часть воды и переходит в алебастр (полуводный гипс $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) в соответствии с уравнением

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$$

При замешивании с водой измельченного полуводного гипса $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ происходит ее поглощение вновь до состояния дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и масса превращается в твердое тело. Это свойство гипса широко используют в травматологии, ортопедии и хирургии для изготовления гипсовых повязок, обеспечивающих фиксацию отдельных частей тела. Отвердевание замешанного с водой гипса сопровождается небольшим увеличением объема. Это позволяет проводить тонкое воспроизведение всех деталей лепной формы, что широко используют скульпторы и архитекторы. Для придания скульптурному изделию вида «слоновой кости» слепок пропитывают раствором парафина или стеарина в бензине. Воскообразное вещество, остающееся после испарения летучих углеводородов, заполняет поры и предохраняет гипс от атмосферных воздействий.

При повышении температуры до 220 °C двуводный гипс полностью теряет воду, образуя безводный $CaSO_4$, который лишь при вылеживании поглощает влагу и переходит в полугидрат. Однако если обжиг вести при температуре выше 220 °C, то получается безводный $CaSO_4$, который влагу уже не поглощает и не «схватывается» при затворении водой. Его называют мертвым гипсом. Однако мертвый гипс может быть использован для получения ангидритового цемента при добавлении 1—5 % извести.

Строительный гипс получают прокаливанием природного гипса или ангидрита при температуре около 1300 °C. При этой температуре выделяется триоксид серы по реакции

$$CaSO_4 = CaO + SO_3$$

и получается твердый раствор CaO в $CaSO_4$. При замешивании с водой измельченный продукт быстро образует

очень твердую и плотную массу. Начало схватывания затворенного с водой строительного гипса наступает не ранее 4 мин, конец схватывания — не ранее 6 мин, но и не позднее 30 мин.

В строительстве из гипса изготавливают сухую штукатурку, плиты и панели для перегородок, стеновые камни, архитектурные детали, вентиляционные короба и др.

Гипсовые изделия характеризуются сравнительно небольшой плотностью, несгораемостью и относительно невысокой теплопроводностью. В состав гипсовых изделий вводят древесные опилки, шлаки и другие наполнители, уменьшающие массу и улучшающие гвоздимость, под которой в строительном деле понимают способность материала прочно удерживать вбитые гвозди, не растрескиваясь. Следует сказать, что эти наполнители приводят к некоторому уменьшению прочности изделий. Гипс является воздушно вяжущим материалом, поэтому изделия из него не рекомендуется применять в помещениях с повышенной влажностью.

Гипсовая сухая штукатурка — листовой отделочный материал, состоящий из гипсового слоя, покрытого со всех сторон (кроме торцевых) картонной оболочкой. В гипсовый слой вводят пенообразователь (увеличивающий пористость, а значит, уменьшающий массу и теплопроводность) и клей — декстрин или сульфитно-спиртовую барду, обеспечивающих сцепление с картоном. Картон приклеивается жидким стеклом или декстрином.

Гипсовые перегородочные плиты изготавливают как из одного строительного гипса, так и из его смеси с наполнителями — древесными опилками или шлаками тепловых электростанций. Замешанную с водой массу заливают в форму, выдерживают определенное время, а затем сушат. Процесс этот полностью механизирован.

Следует также отметить, что гипс в смеси с глиной, песком и известняком на Кавказе называют гажей и ганчем, а в Средней Азии — арзыком. Они встречаются в этих засушливых районах в виде породы.

Бетон является разновидностью искусственных каменных материалов. Безусловно, это важнейший материал современной строительной индустрии, хотя и известен уже около 2 тыс. лет. Он использовался уже в строительстве одного из величайших сооружений I в. до н. э. Колизея в Риме наряду с кирпичом и природными камнями. Интересно отметить, что древнеримское сооружение Пантеон, построенный в начале нашей эры, перекрыт бетонным куполом диаметром 42,7 м. Для изготовления бетона используют цемент (10—15 % по массе). Для этой цели чаще всего берут портландцемент. Активными составными частями бетона являются вяжущие вещества и вода, а пассивными — наполнители. Обычно сочетают крупные и мелкие наполнители. К крупным относят гравий и щебень, а к мелкому — песок. Должно быть рациональное соотношение между крупным и мелким наполнителем. Частицы мелкого наполнителя должны заполнять пустоты между крупными. Пустоты между частицами наполнителя должны заполняться цементным тестом. Наполнители при обычных температурах практически не вступают в химическое взаимодействие с вяжущим веществом и водой.

Обыкновенный (тяжелый) бетон изготавливают на основе тяжелых наполнителей — песка, гравия или щебня. Он обладает большой теплопроводностью и поэтому не применяется для возведения стен жилых домов. Малая плотность легких бетонов обусловлена тем, что для их изготовления применяют пористые наполнители: шлаковую пемзу, котельный и доменные шлаки, вспученный перлит, туф и др. Легкие бетоны имеют замкнутые поры, заполненные воздухом, который, являясь плохим проводником теплоты, обеспечивает малую теплопроводность. Это дает возможность применять легкий бетон для жилищного строительства. Естественно, что увеличение пористости снижает его прочность.

Существуют ячеистые бетоны, которые содержат мелкие ячейки, занимающие до 85 % объема. Это пенобетон и газобетон. Первый получают смешением цементного теста с пеной, устойчивой в течение нескольких часов, т. е. до схватывания цемента. Существует несколько пенообразователей, среди которых используется и гидролизованная кровь, вырабатываемая из отходов мясокомбинатов. Для получения газобетона в тесто вводят газообразующие добавки. Обычно — это алюминиевая пудра, вводимая в количестве 0,1—0,2 % по массе цемента. Поскольку среда цементного теста щелочная, алюминий взаимодействует со щелочами в соответствии с уравнением

$$2Al + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Ca(AlO_2)_2 + 3H_2$$

Выделяющийся водород и вспучивает цементное тесто, делая его пористым.

Для упрочнения бетон армируют стальными прутами. Такой бетон называют железобетоном. Его широко используют в современном строительстве, изготавливая конструкции и детали для промышленных, жилых и общественных зданий, транспортных сооружений и многое другое.

Растворимое (жидкое) стекло. Это водный раствор силиката натрия — натриевой соли кремниевой кислоты. Оно известно со времени Агриколы, т. е. с середины XVI в. Жидкое стекло стало доступным для технического использования после работ Фукса (1818). Поэтому раньше его называли фуксовым стеклом. Жидкое стекло изготавливают сплавлением песка с содой с последующим вывариванием полученного и измельченного стекла в воде. Водные растворы жидкого стекла имеют сильно щелочную реакцию. Под действием углекислого газа из них выделяются малорастворимые кремниевые кислоты. Щелочные свойства и способность выделять кремниевую кислоту обусловливают области применения растворимого стекла: текстильное и бумажное производство, в мыловарении и лакокрасочном деле. Жидкое стекло придает крепость и лоск штукатурке, цементам и другим материалам, содержащим известь, так как кальций придает стеклу нерастворимость в воде. Жидкое стекло используют для пропитки рыхлых грунтов с целью их упрочнения и закрепления. На основе растворимого стекла при добавлении наполнителей и модификаторов получают силикатный клей, который применяют для склеивания керамики, стекол, асбеста, металлов и других материалов. Конечно, его используют и в канцелярском деле для склеивания бумаги и картона.

Вследствие близкой природы жидкое стекло (силикатный клей), попавшее на поверхность стекла, при высыхании образует прочное сцепление. Это приводит к нарушению ровной поверхности стекла, т. е. к его порче. Однако данное свойство может быть использовано для придания стеклу матовости. С этой целью жидкое стекло смешивают с порошком мела (зубным порошком) и наносят на поверхность стекла. При высыхании образуется плотный слой, который и придает стеклу матовость.

На основе жидкого стекла изготавливают искусственные камни. Они получаются в результате смешения стекла с различными (чаще минеральными) наполнителями: карбонатными горными породами, кварцевым песком, древесными опилками и др. Отформованную массу помещают в раствор хлорида кальция $CaCl_2$ или сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ (алюминиевых квасцов). Это приводит к затвердению массы и образованию камня. Вводя в массу окрашенные добавки, получают камни, напоминающие натуральные.

С целью предохранения поверхности каменных зданий от преждевременного разрушения разработан способ ее флюатирования, т. е. обработки фторидными соединениями. Для этого используют $MgSiF_6$ и $ZnSiF_6$. В результате химической реакции ионы кальция, находящиеся на поверхности, превращаются в малорастворимый CaF_2. Пленка этого соединения и выполняет защитную функцию. Поверхность железобетонных изделий флюотируют 3,5—7 % раствором кислоты H_2SiF_6. Кроме того, для этой цели предложено также использовать сухой газообразный HF под давлением 4—6 атм. В результате образуется SiF_4, который при взаимодействии с находящимся в бетоне $Ca(OH)_2$ дает малорастворимый CaF_2 и гель кремниевой кислоты, который также малорастворим. Они и выполняют защитную функцию бетона. Химическая стойкость бетона резко возрастает, особенно в агрессивных средах.

За рубежом при строительстве и эксплуатации грунтовых и щебеночных дорог для их обеспыливания широко используют растворы $CaCl_2$. За летний сезон дорогу поливают 3—4 раза 75 %-ным раствором этой соли. Отметим также, что $CaCl_2$ ускоряет твердение бетона и увеличивает морозостойкость строительных растворов.

Древесина. Лес является величайшим даром природы. Его называют легкими нашей планеты, поскольку в процессе фотосинтеза он поглощает углекислый газ и одновременно выделяет кислород, играя, таким образом, важнейшую роль в сохранении кислородного баланса атмосферы воздуха. Лес — источник древесины — уникального строительного материала. Здесь важно отметить то, что древесина постоянно воспроизводится и при правильном ведении лесного хозяйства лес может быть неисчерпаемым поставщиком строительного материала и сырьем для лесохимической промышленности. На земном шаре существует около 500 видов деревьев хвойных пород и около 30 000 деревьев лиственных пород. Ученые считают, что хвойные породы деревьев появились на земле 200—300 млн. лет назад, а лиственные намного позже — около 100 млн. лет назад.

Специалисты утверждают, что при правильной эксплуатации деревянные конструкции могут служить весьма долго. Недавно в Санкт-Петербурге были вскрыты стены главного корпуса технологического института им. Ленсовета, построенного более 160 лет назад. Оказалось, что внутри они имеют деревянные конструкции, которые оформлены кирпичной кладкой. Удивление и восхищение вызвало то, что деревянные конструкции находятся в хорошем состоянии и могут нести службу еще многие годы.

Однако древесина является хорошей питательной средой для дереворазрушающих грибков и насекомых. Важным фактором для их развития является повышенная влажность. В настоящее время выявлено около 100 видов таких грибков, разрушающих древесину. Поэтому перед химиками стоит важнейшая народнохозяйственная задача химическими средствами защитить древесину от разрушения. Для этой цели используют антисептики — препараты, уничтожающие микроорганизмы или задерживающие их размножение и развитие. Для защиты древесины антисептики должны отвечать ряду требований: быть токсичными к дереворазрушающим грибкам и насекомым, но безвредными для человека и животных; хорошо проникать в древесину и быть стойкими во времени; не снижать прочность древесины и не портить ее внешнего вида; не вымываться водой. Большинством из этих свойств обладают каменноугольные масла, образующиеся при коксовании каменных углей. Первые рекомендации по их использованию для пропитки древесины были даны еще в 1835—1838 гг. Несмотря на большое количество выявленных антисептиков, ни один из них не обладает столь широким комплексом необходимых свойств. Каменноугольные масла применяют в чистом виде или в смеси в разбавителями для защиты древесины, работающей в самых жестких условиях: шпалы, подземная часть столбов, опоры мостов и др. Однако у каменноугольных пропиточных масел имеются и существенные недостатки. Они придают древесине повышенную горючесть, окрашивают ее в непривлекальный черный цвет и обусловливают неприятный запах. Пропитанную ими древесину нельзя склеивать.

Наряду с каменноугольными маслами для этой же цели используют «сланцевое масло». Понятно, что оно получается на сланцехимическом производстве. В отличие от каменноугольного сланцевое масло не загустевает вплоть до температуры —30 °С. Для употребления в быту и в индивидуальном строительстве используют одну из дистиллатных фракций сланцевого масла, названную «Лигно». Этот антисептик имеет гораздо более терпимый запах, светлую окраску и потому даже повышает декоративные свойства древесины, оттеняя ее фактуру.

Существуют эффективные антисептики, растворимые в органических растворителях, — пентахлорфенол и смесь медных солей нафтеновых кислот. Они обладают рядом важных для сохранения древесины свойств, но первый имеет специфический запах и окрашивает древесину в коричневый цвет, а второй — в непопулярный зеленый цвет.

Химики также предлагают несколько неорганических антисептиков. Среди них фторид натрия NaF, комплексные соли $Na_2[SiF_6]$ и $NH_4[BF_4]$. Все они водорастворимы и потому легко вымываются из древесины. В связи с этим их можно применять для пропитки деталей конструкций, не подвергающихся постоянному увлажнению. Существуют и антисептики на основе мышьяка — мышьяковая кислота H_3AsO_4 и ее соль Na_2HAsO_4. Для защиты древесины также используют смесь, состоящую из трех частей дихромата натрия $Na_2Cr_2O_7$ и двух частей сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, а также смесь какой-либо соли меди(II) и борной кислоты H_3BO_3. Все эти антисептики не должны быть дорогими и потому, как правило, используют отходы различных производств, а не чистые соединения.

Для борьбы с гниением древесины и с целью ее консервирования применяют $ZnSO_4$ и $ZnCl_2$. Для этой же цели широко используют фториды металлов (например, NaF, KF, BaF_2, ZnF_2) и кремнефториды (Na_2SiF_6, $MgSiF_6$, $ZnSiF_6$), а также соединения мышьяка. Кремнефториды лучше, чем простые фториды, проникают в древесину и потому эффективнее проявляют свои антисептические свойства. Кремнефториды не дают осадка с известью и солями кальция и потому могут быть использованы для консервирования древесины, находящейся в контакте со штукатуркой.

Известен антисептик «уралит», который состоит из $Na_2Cr_2O_7$, NaF и динитрофенола. Он используется для пропитки шпал и телеграфных столбов.

Для защиты древесины от гниения используют также борную кислоту H_3BO_3 и буру $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Эти

вещества придают древесине огнестойкость. Кроме того, огнестойкость древесины достигается ее пропиткой силикатом натрия Na_2SiO_3, NaH_2PO_4 или Na_2HPO_4. Эти же соединения используются для придания огнестойкости тканям. При повышенных температурах образуются легкоплавкие соединения, которые покрывают поверхность волокон (тканей или древесины) тонкой пленкой, защищающей данные материалы от воспламенения.

Одним из существенных недостатков деревянных конструкций является горючесть. Для повышения огнестойкости древесину обрабатывают растворами борной кислоты, соды Na_2CO_3, соли $(NH_4)_2HPO_4$ или карбамида, используемого обычно в качестве азотного удобрения.

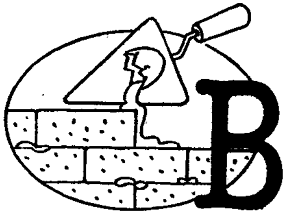
Следует отметить, что деревянные детали, изготовленные из обработанных парами аммиака и спрессованных заготовок из березы, тополя, осины, прочны и устойчивы к действию кислот и щелочей. Естественно, что такая обработка может быть проведена лишь в заводских условиях.

Древесноволокнистые плиты получают из лесосечных отходов, отходов деревообработки и из технологической щепы. Изготовление плит заключается в пропарке и размоле древесного сырья до волокон. Волокнистая масса смешивается с клеем и в виде суспензии волокна в воде подается на сетку отливной машины, где формируется волокнистый ковер. Затем следует сушка ковра в роликовой сушильной камере. Так получают пористые мягкие плиты. Для производства твердых плит после отжима воды из волокнистого ковра его прессуют при нагревании, а затем «закаливают» выдерживанием в течение нескольких часов в камерах при 150—170 °С. Мягкие плиты используют в качестве утеплительного материала, а твердые для отделки внутренних стен и потолков вместо мокрой или гипсовой штукатурки. Считают, что одна пористая мягкая плита толщиной 12,5 мм по тепловым свойствам равноценна сухой доске толщиной в 40 мм или кирпичной стенке толщиной в один кирпич.

Древесностружечные плиты. Сырьем для них служат отходы деревообработки: стружка, в небольшом количестве опилки, мелкие куски древесины, щепа. Высушенное древесное сырье смешивают с мочевиноформальдегидной или фенолформальдегидной смолой и из смеси формируют на специальных формовочных машинах ковер плиты. Затем его прессуют при температуре 100—140 °С. Древесностружечные плиты могут быть облицованы шпо-

ном, бумагой, полимерными пленками. Взамен древесины из них изготавливают внутренние перегородки помещений, двери, подоконники, пол и другие детали. Эти плиты также идут на изготовление мебели.

КЛЕИ



В настоящее время в быту и промышленности используют очень большое число различных клеев. Их можно разделить на минеральные, растительные, животные и синтетические. К минеральным клеям иногда относят и такие связующие материалы, как известь и гипс, но у них отсутствует одно из основных свойств клеев — липкость. Силикатный клей или, что то же самое, жидкое стекло полностью удовлетворяет всем свойствам, присущим клею. Однако о силикатном клее уже написано в предыдущем разделе.

Из растительных клеев до сравнительно недавнего времени был наиболее известен гуммиарабик. Он выпускался еще в 50-х годах, но сейчас для потребительских целей не используется. Гуммиарабик (на латинском гумми — камень, сок деревьев; арабик — аравийский) — прозрачная жидкая масса, выделяемая различными видами аравийских и африканских акаций. Она затвердевает на воздухе. Твердая масса измельчалась, а для приготовления клея распускалась в воде. Для склеивания бумаги и картона гуммиарабик был очень удобен. Сейчас о нем вспоминают, лишь когда встречаются с ним в художественной или технической литературе.

Другим растительным клеем, также весьма почтительного возраста, является мучной клейстер. Он применялся уже в производстве папируса. До сих пор мучной клейстер иногда используют для оклейки комнат обоями.

В Древнем Риме для наклеивания золотой фольги на бумагу применяли яичный желток. Древними живописцами в качестве связующего для пигментов в темперных красках использовался казеин. Первые патенты на казеи-

новые клеи были выданы в 1850 г. Широкое промышленное распространение на рубеже XX в. получили клеи на основе казеина и извести. Однако казеин — это уже не растительный, а клей животного происхождения. К данной категории с некоторой натяжкой можно отнести и яичный желток.

К растительным клеям можно было отнести раствор натурального каучука в бензине, получающегося из сока дерева гевеи, произрастающего в тропической Америке. Более 150 лет он широко использовался в обувной и других отраслях промышленности. Однако в последние десятилетия был заменен синтетическими клеями.

Много веков в народе используется столярный клей. Что это такое? В чем его достоинства? Столярных клеев много, их получают из различного сырья и они различаются по составу. Однако все они животного происхождения. Правда, один из видов столярного клея изготавливают из отходов при переработке рыб. Столярный клей прост в употреблении и весьма надежен в изделиях. По прочности на разрыв он уступает только металлам. Если разрывать бруски прочной древесины, соединенные столярным клеем, то разрушится древесина, а не клеевая прослойка. Столярный клей быстро схватывается, не оставляет пятен и при всем при этом он довольно дешев.

Лучшие свойства высохшая клеевая прослойка имеет при содержании в ней 10—14 % воды. Следует отметить, что в зависимости от влажности воздуха столярный клей то отдает, то поглощает влагу. Частые изменения влажности со временем приводят к ослаблению клеевого слоя. Однако старению подвергаются не только столярный, но и любые другие клеи.

Столярный клей имеет следующие разновидности: мездровый, глютиновый, костяной, рыбий.

Мездровый клей. Мездра — это слой шкуры, отделяемый при выделке шкуры. В него входят подкожная клетчатка, остатки мяса и сала. Мездровым клеем называют продукт, получаемый развариванием с водой мездры, отходов шкур, головок и лапок, обрезков кож и другие отходы кожевенных заводов и мясокомбинатов. Для его производства сухое сырье отмачивают, а парное и мокросоленое промывают водой. Затем сырье золят, т. е. обрабатывают до 8—10 дней 1—2 %-ным раствором извести. После золения сырье тщательно промывают водой, а затем 1 %-ным раствором соляной кислоты и

вновь промывают. Далее сырье разваривают с водой, лучше в автоклавах. Клеевые бульоны, содержащие 5—8 % сухого вещества, очищают фильтрованием и удаляют воду до содержания 25 % сухого вещества. Затем раствор охлаждают и получающийся студень разрезают на плитки и высушивают.

Глютиновые клеи. Основное сырье в этих клеях — коллаген. Дословно по-гречески коллаген означает рождающий клей, так как колло — клей. Коллаген входит в состав коллагеновых волокон соединительных тканей: сухожилиях, связках, хрящах, а также в коже и костях. При нагревании в воде при 80—90 °С коллаген постепенно превращается в глютин (в быту он больше известен под названием желатин). Разбавленные кислоты значительно ускоряют процесс варки. Бульон также разливают, охлаждают, разрезают на пластины и сушат. Цвет пластин глютиновых клеев колеблется от черного до светло-коричневого. Нормальным цветом является светло-коричневый.

Таким образом, глютиновый клей и желатин — это одно и то же. Пищевой желатин получают из отборного сырья и в отличие от клея его тщательно очищают.

Глютиновые клеи обладают характерной особенностью — под влиянием различных веществ (например, солей хрома(III), алюминия(III), железа(III) и др.) они становятся труднонабухаемыми и нерастворимыми в воде. Такие клеи называют задубленными.

Костяной клей. Его получают из костей крупных позвоночных животных и костяных отходов, а также из лома различных костяных изделий. Для этого кости дробят, обезжиривают, а затем варят. Клеевой бульон, содержащий 10—20 % клея, отстаивается, осветляется фильтрованием, иногда отбеливается и выпаривается в вакуум-аппаратах до 30—40 % содержания клея. Далее перерабатывается на пластины, как и предыдущие. Костный клей обладает несколько меньшей связующей способностью по сравнению с мездровым.

Рыбий клей. Рыбий клей высших сортов получают размачиванием в теплой воде или в известковом молоке внутренней оболочки плавательного пузыря рыб. Для этого плавательный пузырь разрезают вдоль и тщательно промывают, соскабливая внешний слой и кровеносные сосуды. Оболочку расправляют на досках и сушат на солнце внутренней стороной вверх. Высохшие пластинки

плавательного пузыря легко делятся на внутреннюю пленку (клеину) и наружную (сдирик). Клеину стопками складывают под пресс, сушат и вяжут в пачки.

Высшие сорта рыбьего клея применяют в кулинарии для осветления мутных жидкостей. Рыбьим клеем осветляют (оклеивают) вина, делая их прозрачными.

Для низших сортов рыбьего клея используют отходы — рыбьи кишки, головы, чешую, кости и даже небольшие целые рыбины. Сырье обрабатывают вначале слабой соляной кислотой, а затем разваривают в воде. Полученный бульон фильтруют и перерабатывают в плитки, как и другие столярные клеи.

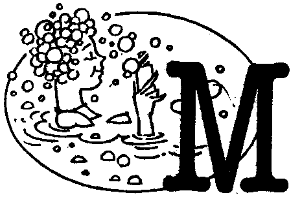
В настоящее время другие производства потребляют столярного клея больше, чем деревообрабатывающая промышленность. Например, в текстильной промышленности им шлихтуют (пропитывают) нити для повышения износоустойчивости, при его помощи изготавливают абразивные круги и наждачные шкурки.

Казеиновый клей. Он так же, как и столярный клей, довольно часто используется в домашнем хозяйстве. Казеин — сухое пористое зерно бело-желтого цвета, получающееся из обезжиренного коровьего молока при обработке сычужным ферментом или кислотами как минеральными, так и органическими. Казеин не растворяется в распространенных органических растворителях, а в воде лишь набухает. При слабом подщелачивании водного раствора казеин легко растворяется и образует вязкий раствор высокой клеящей способности.

В состав казеинового клея входят восемь компонентов. Кроме самого казеина — канифоль, едкий натр (гидроксид натрия), жидкое стекло, водный раствор аммиака, технический скипидар, фенол и вода. Казеиновый клей дает водостойкое клеевое соединение. Его успешно применяют для склеивания древесины в мебельном производстве и строительстве. В обувной промышленности он используется для приклеивания картона к задникам, для склеивания и промазки стелек. Огромное количество казеинового клея расходуется в полиграфической промышленности для приготовления клеевых красочных составов.

Автор не рискует затрагивать клеи на основе синтетических смол. В настоящее время промышленность выпускает их довольно большой ассортимент. Для понимания химической сущности синтетических клеев необходимо углубляться в специальные области органической химии, что не отвечает задачам данной книги.

МЫЛА И МОЮЩИЕ СРЕДСТВА



Мыло было известно человеку до новой эры летоисчисления. Ученые не располагают информацией о начале приготовления мыла в арабских странах и Китае. Самое раннее письменное упоминание о мыле в европейских странах встречается у римского писателя и ученого Плиния Старшего (23—79 гг.). В трактате «Естественная история» (в 37 томах), который, по существу, был энциклопедией естественно-научных знаний античности, Плиний писал о способах приготовления мыла омылением жиров. Мало того, он писал о твердом и мягком мыле, получаемом с использованием соды и поташа соответственно. Раньше для стирки одежды использовали щелок, получающийся от обработки золы водой. Скорее всего это было до того, как стало известно, что зола от сжигания топлива растительного происхождения содержит поташ.

Развитию мыловарения способствовало наличие сырьевых источников. Например, марсельская мыловаренная промышленность, известная с эпохи раннего средневековья, располагала оливковым маслом и содой. Оливковое масло получают простым холодным прессованием плодов масличных деревьев. Масло, получаемое после первых двух прессовок, употребляли для пищевых целей, а после третьей — использовали для переработки на мыло. Марсельское мыло было важным товаром торговли уже в IX в. Оно уступило свое место международной торговле венецианскому мылу лишь с конца средних веков (XIV в.). Кроме Франции, мыловарение в Европе развивалось в Италии, Греции, Испании, на Кипре, т. е. в районах, культивирующих оливковые деревья. Первые германские мыловарни были основаны в XIV столетии.

Несмотря на то что в конце эпохи средневековья в разных странах существовала довольно развитая мыловаренная промышленность, химическая сущность процессов, конечно, была не ясна. Лишь на рубеже XVIII и XIX вв. была выяснена химическая приро-

да жиров и внесена ясность в реакцию их омыления. В 1779 г. шведский химик Шееле показал, что при взаимодействии оливкового масла с оксидом свинца и водой образуется сладкое и растворимое в воде вещество. Решающий шаг на пути изучения химической природы жиров был сделан французским химиком Шеврелем. Он открыл стеариновую, пальмитиновую и олеиновую кислоты, как продукты разложения жиров при их омылении водой и щелочами. Сладкое вещество, полученное Шееле, было Шеврелем названо глицерином. Сорок лет спустя Бертло установил природу глицерина и объяснил химическое строение жиров. Глицерин — трехатомный спирт. Жиры — сложные эфиры глицерина (глицериды) тяжелых одноосновных карбоновых кислот, преимущественно пальмитиновой $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, стеариновой $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ и олеиновой $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$. Их формулу и реакцию гидролиза можно описать следующим образом:

$$\begin{array}{lcl} CH_2OOCR^1 & & R^1COONa \quad CH_2OH \\ | & & \qquad\qquad\qquad | \\ CHOOCR^2 & + 3NaOH \rightarrow & R^2COONa + CHOH \\ | & & \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2OOCR^3 & & R^3COONa \quad CH_2OH \\ \text{жир} & & \text{соли кислот} \quad \text{глицерин} \end{array}$$

В состав различных жиров входят в различных соотношениях пальмитиновая, стеариновая, олеиновая и другие кислоты. В растительных (жидких) жирах преобладают непредельные кислоты (содержащие этиленовые связи), а в животных (твердых) — предельные кислоты, т. е. не содержащие двойных связей. Потребности в твердых животных жирах бо́льшие, чем в растительных. Поэтому жидкие растительные жиры переводят в твердые каталитической гидрогенизацией. В этом процессе остатки непредельных кислот в глицеридах превращаются (присоединением водорода) в остатки предельных кислот. Например,

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow[190-240\ ^\circ C]{\text{катализатор}} CH_3(CH_2)_7CH_2{-}CH_2(CH_2)_7COOH$$

Именно так получают кулинарные жиры, масло для обжаривания, салатное масло, а также жиры, идущие на производство маргарина. Гидрированные жиры называют саломаслами (сало из масла).

Важно то, что среди остатков различных кислот в глицеридах (жирах) присутствует остаток линолевой кислоты $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$. В отличие от других эта кислота не синтезируется в организме человека, а вводится только с пищей. В настоящее время существует утвердившееся мнение, что линолевая кислота необходима для предотвращения атеросклероза — распространенной болезни, служащей одной из главных причин потери трудоспособности и преждевременной смерти. Необходимо отметить, что линолевая кислота непредельная, а значит, она входит в состав главным образом растительных жиров.

В быту, не говоря о промышленности, мойке подвергают разные предметы и объекты. Загрязняющие вещества бывают самые разнообразные, но чаще всего они малорастворимы или нерастворимы в воде. Такие вещества, как правило, являются гидрофобными, поскольку водой не смачиваются и с водой не взаимодействуют. Поэтому нужны и различные моющие средства.

Если попытаться дать определение, то мытьем можно назвать очистку загрязненной поверхности жидкостью, содержащей моющее вещество или систему моющих веществ. В качестве жидкости в быту используют главным образом воду. Хорошая моющая система должна выполнять двойную функцию: удалять загрязнение с очищаемой поверхности и переводить его в водный раствор. Значит, моющее средство также должно обладать двойной функцией: способностью взаимодействовать с загрязняющим веществом и переводить его в воду или водный раствор. Следовательно, молекула моющего вещества должна иметь гидрофобную и гидрофильную части. Фобос — по-гречески означает страх, боязнь. Значит, гидрофобность означает боящийся, избегающий воду. Филео — по-гречески — люблю, а гидрофильность — любящий, удерживающий воду. Гидрофобная часть молекулы моющего вещества обладает способностью взаимодействовать с поверхностью гидрофобного загрязняющего вещества. Гидрофильная часть моющего вещества взаимодействует с водой, проникает в воду и увлекает с собой частицу загрязняющего вещества, присоединенную к гидрофобному концу.

Таким образом, моющие вещества должны обладать способностью адсорбироваться на пограничной поверхности, т. е. обладать поверхностной активностью. Их называют поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Соли тяжелых карбоновых кислот, например $CH_3(CH_2)_{14}COONa$, являются типичными поверхностно-активными веществами. Они содержат гидрофильную часть (в данном случае — карбоксильную группу) и гидрофобную часть (углеводородный радикал).

Животные жиры — древнее и весьма ценное сырье мыловаренной промышленности. Они содержат до 40 % (насыщенных) жирных кислот. Искусственные, т. е. синтетические, жирные кислоты получают из парафина нефтей каталитическим окислением кислородом воздуха. В упрощенном виде реакцию можно описать следующим уравнением:

$$CH_3(CH_2)_mCH_2—CH_2(CH_2)_nCH_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3(CH_2)_mCOOH + CH_3(CH_2)_nCOOH + H_2O$$

Молекула парафина при окислении разрывается в разных местах и потому получается смесь кислот, которые разделяются на фракции. При производстве мыла используют две фракции: $C_{10}—C_{16}$ и $C_{17}—C_{20}$. В хозяйственное мыло синтетические кислоты вводят в количестве 35—40 %. Для производства мыла также применяют нафтеновые кислоты, выделяемые при очистке нефтепродуктов (бензина, керосина и др.). С этой целью нефтепродукты обрабатывают раствором гидроксида натрия и получают водный раствор натриевых солей нафтеновых кислот (монокарбоновые кислоты ряда циклопентана и циклогексана). Этот раствор упаривают и обрабатывают поваренной солью, в результате чего на поверхность раствора всплывает мазеобразная масса темного цвета — мылонафт. Для очистки мылонафт обрабатывают серной кислотой, т. е. вытесняют из солей сами нафтеновые кислоты. Этот нерастворимый в воде продукт называют асидолом или асидол-мылонафтом. Непосредственно из асидола можно изготавливать только жидкое или, в крайнем случае, мягкое мыло. Оно имеет нефтяной запах, но зато обладает бактерицидными свойствами.

В производстве мыла давно используют канифоль, которую получают при переработке живицы хвойных деревьев. Канифоль состоит из смеси смоляных кислот, содержащих в цепи около 20 углеродных атомов. В рецептуру хозяйственного мыла обычно вводят 12—15 % канифоли от массы жирных кислот, а в рецептуру туалетных мыл — не более 10 %. Введение канифоли в больших количествах делает мыло мягким и липким.

Процесс производства мыла состоит из химической и механической стадий. На первой стадии (варка мыла) получают водный раствор солей натрия (реже калия) жирных кислот или их заменителей (нафтеновых, смоляных). На второй стадии проводят механическую обработку этих солей — охлаждение, сушку, смешивание с различными добавками, отделку и упаковку.

Варку мыла заканчивают обработкой мыльного раствора (мыльного клея) избытком щелочи ($NaOH$) или раствором $NaCl$. В результате этого на поверхность раствора всплывает концентрированный слой мыла, называемый ядром. Полученное таким образом мыло называют ядровым, а процесс его выделения из раствора — отсолкой или высаливанием. При высаливании происходит повышение концентрации мыла и его очистка от белковых, красящих и механических примесей — так получают хозяйственное мыло.

Если мыло варилось из животных или растительных жиров, то из раствора после отделения ядра выделяют образующийся в результате омыления глицерин. Он находит широкое и разнообразное применение: в производстве взрывчатых веществ (тринитроглицерина) и полимерных смол; в качестве умягчителя тканей и кожи; для парфюмерных, косметических и медицинских препаратов; при производстве кондитерских изделий и ликеров. Последним он придает вязкую консистенцию.

Для получения особо чистого и светлого мыла его очищают (шлифуют) переведением снова в раствор кипячением с горячей водой и повторным высаливанием. В результате шлифования мыло приобретает большую однородность, низкую вязкость и надлежащую пластичность. Для изготовления туалетного мыла в очищенном ядровом мыле снижают содержание воды от 30 до 12 %. Затем в него вводят парфюмерные отдушки, отбеливатели типа TiO_2, красители и др. Хорошие сорта туалетного мыла содержат до 50 % мыла, полученного из импортного кокосового или пальмового масла. Кокосовое масло хорошо растворяется в холодной воде и характеризуется высоким пенообразованием. Иногда туалетное мыло содержит до 10 % свободных жирных кислот. Самое дорогое туалетное мыло целиком изготавливают из кокосового масла.

Для улучшения некоторых характеристик хозяйственного мыла (иногда и туалетного), а также для удешевления в него вводят наполнители. К ним относятся

некоторые натриевые соли (Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, $Na_5P_3O_{10}$, жидкое стекло), которые при растворении в воде приводят к подщелачиванию, клеи (казеин, казеиновый студень), углеводы (крахмал). Клеи и крахмал способствуют пенообразованию мыльного раствора и стойкости пены, однако моющей способностью не обладают. Для получения паст в жидкое хозяйственное мыло вводят тонкоизмельченный песок, толченый кирпич, жирные глины. Они способствуют механической очистке. Такие мыла применяют для чистки кухонной посуды, некрашеной мебели, полов и т. д.

Особое место среди наполнителей занимает сапонин, получаемый выщелачиванием некоторых растений и прежде всего мыльного корня. Он хорошо растворяется в воде и его растворы сильно пенятся. Поэтому сапонин используют для улучшения пенообразования и применяют для дорогих сортов мыл.

Следует отметить, что замена натрия на калий приводит к изменению консистенции мыла. Из твердого оно становится мягким или мазеобразным.

Ионы кальция и магния образуют с анионами тяжелых карбоновых кислот малорастворимые соли. Этот процесс можно выразить уравнениями:

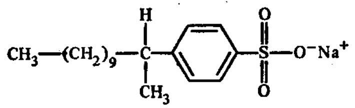
$$2RCOONa + Ca(HCO_3)_2 = Ca(RCOO)_2 + 2NaHCO_3$$
$$2RCOONa + MgCl_2 = Mg(RCOO)_2 + 2NaCl$$

Поэтому при стирке белья в жесткой воде, содержащей эти ионы, расход мыла повышается на 25—30 %. Малорастворимые соли кальция и магния оседают на ткани, забивают поры и потому делают ткань грубой, менее эластичной, с плохой воздухо- и влагопроницаемостью. Такие ткани приобретают сероватый оттенок, а окраска становится блеклой. Кроме того, осевшие на ткани известковые мыла приводят к снижению ее прочности. Это происходит потому, что анионы ненасыщенных карбоновых кислот при сушке тканей окисляются кислородом воздуха с образованием веществ пероксидного характера. Они же окисляют целлюлозу, из которой состоят ткани.

Для устранения вредных последствий жесткой воды в мыла вводят натрийтрифосфат $Na_5P_3O_{10}$. Анион $P_3O_{10}^{5-}$ связывает ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в прочные, но растворимые в воде соединения. По существу они играют роль умягчителя воды. С этой же целью натрийтрифосфат и другие полифосфатные анионы добавляют и в стиральные порошки.

Кроме использования мыла в качестве моющего средства оно широко применяется при отделке тканей, в производстве косметических средств, для изготовления полировочных составов и водоэмульсионных красок. Имеется и не столь безобидное его применение. Алюминиевое мыло (алюминиевые соли смеси жирных и нафтеновых кислот) применяют в США для получения некоторых видов напалма — самовоспламеняющегося состава, используемого в огнеметах и зажигательных авиабомбах. Само слово напалм происходит от начальных слогов нафтеновой и пальмитиновой кислот. Состав напалма довольно простой — это бензин, загущенный алюминиевым мылом.

В настоящее время химическая промышленность выпускает большое количество различных синтетических моющих средств (стиральных порошков). Наибольшее практическое значение имеют соединения, содержащие насыщенную углеводородную цепь из 10—15 атомов углерода, так или иначе связанную с сульфатной или сульфонатной группой, например



Производство синтетических моющих средств основано на дешевой сырьевой базе, а точнее на продуктах переработки нефти и газа. Они, как правило, не образуют малорастворимых в воде солей кальция и магния.

Следовательно, многие из синтетических моющих средств одинаково хорошо моют как в мягкой, так и в жесткой воде. Некоторые средства пригодны даже для стирки в морской воде. Синтетические моющие средства действуют не только в горячей воде, как это характерно для хозяйственного мыла, но и в воде при сравнительно низких температурах, что важно при стирке тканей из искусственных волокон. Наконец, концентрация синтетических моющих веществ даже в мягкой воде может быть гораздо ниже, чем мыла, полученного из жиров. Синтетические моющие средства обычно представляют довольно сложную композицию, поскольку в них входят различные добавки: оптические отбеливатели, химические отбеливатели, ферменты, пенообразователи, смягчители Рассмотрим вкратце каждую из них.

Оптические отбеливатели. После нескольких стирок изделия из белых тканей желтеют или сереют. Для устра-

нения появляющихся оттенков и вводят в синтетические моющие средства оптические отбеливатели. Их действие заключается в том, что они поглощают ультрафиолетовый свет (с длиной волны ~360 нм) и вновь испускают поглощенную энергию путем флуоресценции в синей области видимого спектра (при 430—440 нм). Возникающее при этом «посинение» изделия компенсирует пожелтение и делает изделие визуально более белым. Действие оптических отбеливателей напоминает действие синьки, с давних пор использовавшейся при полоскании белья после стирки. Бытовая синька или ультрамарин — природный минерал лазурит, называемый также ляпис-лазурью. В монолитном виде он используется как поделочный камень, а его очень тонкий порошок в далеком прошлом применялся в качестве синьки. В 1828 г. ультрамарин был получен искусственно в лабораторных условиях. Для этого смесь каолина, соды и серы прокаливалась в сильной струе воздуха. Состав ультрамарина выражают формулой $Na_6Al_4Si_6S_4O_{24}$, однако его строение до сих пор не выяснено. Заменителем ультрамарина в быту является порошок белой глины (каолина) или мела с предварительно нанесенным на их поверхность органическими красителями синего цвета (органические синьки).

Химические отбеливатели. При стирке тканей необходимо не только удалить загрязнения, но и разрушить окрашенные соединения. Часто ими являются природные красители от ягод или вин. Эту функцию выполняют химические отбеливатели. Наиболее распространенным отбеливателем является перборат натрия. Его химическую формулу условно записывают в виде $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$. Из формулы видно, что отбеливающим началом служит пероксид водорода, который образуется в результате гидролиза пербората. Этот химический отбеливатель эффективно действует при 70 °C и выше.

Отбеливающие ферменты. Пятна белковых веществ и крови трудно отстирываются и плохо обесцвечиваются химическими отбеливателями. Для их устранения применяют специальные ферменты, которые вводят в качестве добавки к моющим системам. Ферменты действуют при замачивании изделий в холодной воде перед стиркой горячей водой. Однако они могут быть эффективны и непосредственно в процессе стирки.

Пенообразователи. Среди домохозяек бытует устаревшее мнение, что для успешного отстирывания тканей

необходима обильная пена. Однако это представление справедливо лишь для порошков на основе мыла. В случае синтетических моющих средств прямой связи между отстирывающей и пенообразующей способностью нет. Существуют составы, которые обладают хорошими отстирывающими свойствами, но пены почти не дают. При использовании стиральных машин обильная пена иногда и нежелательна. Поэтому существуют пенообразователи на любой вкус. К усилителям пенообразования относят аминоспирт $C_{11}H_{23}CONHCH_2CH_2OH$ и оксид амина

$$н\text{-}C_{12}H_{25}\overset{+}{N}(CH_3)_2 \quad (\overset{+}{N}\text{—}O^-)$$

Смягчители. При стирке синтетическими моющими средствами и последующей сушке изделия из тканей (полотенца, пеленки и др.) могут стать жесткими на ощупь. Для ее устранения применяют смягчители. Это достигается полосканием в воде с добавкой специальных составов. Наиболее известными смягчителями являются соединения четвертичных аммониевых оснований.

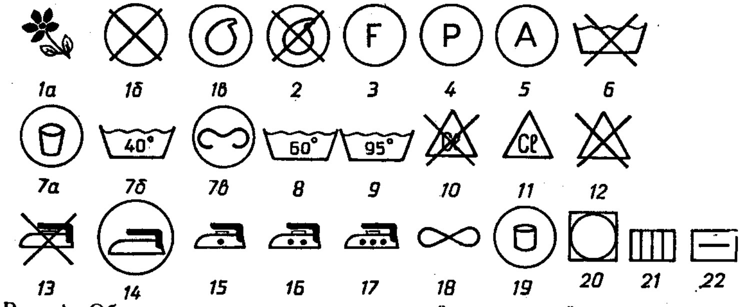
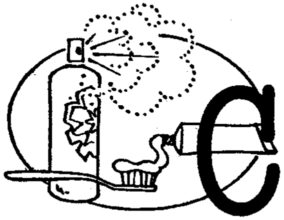


Рис. 1. Обозначения допустимых условий химической чистки, режима сушки и температуры глажки:

1а—1в — химическая чистка запрещена; *2* — осторожно при химчистке; изделия устойчивы не ко всем растворителям (допускается чистка в уайт-спирите); *3* — допускается чистка в уайт-спирите; *4* — допускается чистка в перхлорэтилене и уайт-спирите; *5* — допускается чистка во всех растворителях; *6* — стирка запрещена; *7а—7в* — стирать можно при температуре не выше 40 °C; *8* — стирать можно при температуре не выше 60 °C; *9* — допускается стирка с кипячением; *10* — применение хлорсодержащего отбеливателя запрещено; *11* — допускается применение хлорсодержащего отбеливателя; *12* — не допускается паротепловая обработка; *13* — гладить запрещено; *14* — гладить при температуре не выше 140 °C; *15* — гладить при температуре не выше 120 °C (90—120 °C); *16* — гладить при температуре не выше 130 °C (100—130 °C); *17* — гладить при температуре не выше 200 °C (160—200 °C); *18* — выкручивать нельзя; *19* — пользоваться стиральной машиной нельзя; *20* — можно сушить в барабанной сушилке; *21* — влажное изделие только подвешивать для сушки; *22* — влажное изделие для сушки раскладывать на плоской поверхности

В состав смягчителей, которые выпускаются в виде раствора или пасты, входят также оптические отбеливатели и отдушка. Стирка и химическая чистка изделий из тканей являются химическими процессами. Химик должен знать их условные обозначения, а также допустимые температуры глажки и условия сушки (рис. 1).

ХИМИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ГИГИЕНЫ И КОСМЕТИКИ



Слово гигиена происходит от греч. гигиенос, что означает целебный, приносящий здоровье, а косметика — от греч., означающее искусство украшать. В настоящее время термин «косметика» употребляют прежде всего в связи с уходом за кожей лица и тела. Гигиена — это раздел профилактической медицины, изучающей влияние внешней среды на здоровье человека.

К важнейшим гигиеническим средствам следует прежде всего отнести мыла и моющие средства. О них была речь ранее. Конечно, охватить все химические средства гигиены и косметики невозможно в небольшой книжке. Поэтому здесь внимание читателей будет обращено лишь на некоторые.

Средства ухода за зубами. Зуб состоит из трех частей: коронки (часть, выступающая над десной), корня (часть, погруженная в альвеолу челюсти) и шейки — место перехода коронки в корень. Коронка покрыта эмалью, а под ней находится дентин. Корень покрыт слоем ткани, называемой цементом. Эмаль, дентин и цемент — это твердые ткани. Внутри зуба имеется полость, которая содержит пульпу, состоящую из рыхлой соединительной ткани, в которой проходят нервы и сосуды, питающие ткани зуба.

Зубы подвержены ряду заболеваний и одним из наиболее распространенных является кариес. К сожалению, никому не удается избежать этого заболевания, но ограничить его распространение на многие зубы можно, принимая профилактические меры. Сущность кариеса состоит в том, что под влиянием микроорганизмов и вырабатываемых ими кислот происходит разрушение тканей зуба. Самой прочной тканью является эмаль. Ее состав близок к минералу гидроксидапатиту $Ca_5OH(PO_4)_3$. При разрушении эмали микроорганизмы попадают в дентин, а затем в пульпу и вызывают ее воспаление (пульпит).

Закреплению микроорганизмов на эмали способствует зубной камень — твердые пористые отложения на зубах. Микроорганизмы поселяются в порах этого камня. Первая стадия образования зубного камня связана с отложением на зубах мягкого налета из остатков пищи, отживших клеток, слизи. На второй стадии происходит минерализация мягкого налета, т. е. его пропитывание минеральными компонентами слюны. Слюна содержит ионы Ca^{2+} и HPO_4^{2-}. Они препятствуют растворению эмали зуба, но, откладываясь в мягком налете в виде малорастворимой соли, приводят к его минерализации.

Слюна здорового человека имеет нейтральную реакцию (pH 7,0—7,5). В результате расщепления бактериями (Стрептококкус мутанис) остатков пищи, содержащей углеводы (в частности, сахар), образуются органические кислоты — в основном молочная. Эти кислоты снижают pH до 4,5—5,0. В данных условиях разрушение эмали ускоряется, что и приводит к весьма неприятным результатам. Давно замечено, что любители сладкого часто не могут похвастаться хорошим состоянием зубов.

Таким образом, одним из путей профилактики кариеса является очистка зубов и полоскание ротовой полости после приема пищи. Это приводит к предотвращению образования мягкого налета и зубного камня.

Трудно сказать, когда люди начали чистить зубы, но имеются сведения, что одним из древнейших препаратов для чистки зубов была табачная зола. Еще сравнительно недавно для чистки зубов широко применяли зубные порошки. Они состоят из абразивного материала: чаще всего это мел $CaCO_3$, реже $CaHPO_4$, а иногда их смеси Эти абразивы получают химическим осаждением, например, в соответствии с уравнением

$$Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaNO_3$$

Природный мел использовать нельзя, так как в нем содержатся твердые частицы от панцирей морских организ-

мов, которые обладают высокой прочностью и могут привести к сильному истиранию и повреждению эмали зуба. К абразивным материалам добавляют MgO, полученный прокаливанием $MgCO_3$. Оксид магния придает порошкам легкость и рыхлость. В некоторые сорта порошков вводят пероксид магния MgO_2, который обладает отбеливающими свойствами. В небольших количествах в порошки включают поверхностно-активные вещества, например лаурилсульфат натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, а также отдушки — чаще всего ментол или экстракт мяты. В настоящее время существенно сокращено производство зубных порошков, поскольку они стали менее популярными, чем пасты.

Важнейшим средством ухода за зубами являются зубные пасты. Они имеют меньшую истирающую способность по сравнению с порошками, более удобны в применении и характеризуются более высокой эффективностью. Зубные пасты — это многокомпонентные составы. Они подразделяются на гигиенические и лечебно-профилактические. Первые оказывают только очищающее и освежающее действие, а вторые, кроме того, служат для профилактики заболеваний и способствуют лечению зубов и полости рта.

Основные компоненты зубной пасты следующие: абразивные, связующие, загустители, пенообразующие. Абразивные вещества обеспечивают механическую очистку зуба от налетов и его полировку. В качестве абразивов чаще всего применяют химически осажденный мел $CaCO_3$. Установлено, что компоненты зубной пасты способны влиять на минеральную составляющую зуба и, в частности, на эмаль. Поэтому в качестве абразивов стали применять фосфаты кальция: $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_2P_2O_7$, а также малорастворимый полимерный метафосфат натрия $(NaPO_3)_x$. Кроме того, в качестве абразивов в различных сортах паст применяют оксид и гидроксид алюминия, диоксид кремния, силикат циркония, а также некоторые органические полимерные вещества, например метилметакрилат натрия. На практике часто используют не одно абразивное вещество, а их смесь.

Для превращения смеси абразивных порошков в стойкую пасту применяют желатинирующие компоненты. Их часто получают в промышленном масштабе из растений; например, из морских водорослей извлекают природные полисахариды: натриевые соли альгиновых кислот и каррагинаты. Для этой цели реже применяют растительные

камеди — трагакант и пектины. Из синтетических веществ широкое применение нашли производные клетчатки (хлопковой и древесной) — натрийкарбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилированные этиловый и метиловый эфиры целлюлозы или просто этиловый и метиловый эфиры целлюлозы. Для получения пластичной, тиксотропной массы, легко выдавливающейся из тюбика, применяют полиатомные спирты: глицерин, сорбит, полиэтиленгликоль. Они способствуют сохранению в пасте влаги при хранении, повышают температуру замерзания и улучшают вкусовые свойства пасты. Растительные экстракты и камеди чувствительны к действию микробов. Поэтому для устранения их разрушительного действия в состав паст вводят антисептические вещества: формальдегид, хлорированные фенолы и алкильные эфиры оксибензойных кислот.

В качестве пенообразующих веществ в зубных пастах в прошлом использовали мыла. Однако их низкая пенообразующая способность в жесткой воде и неприятный мыльный привкус снижали качество паст. Вместо мыла стали использовать ализариновое масло (сульфированное касторовое масло)

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OSO_3Na}{\underset{|}{C}}HCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$$

Оно не связывается в малорастворимое вещество ионами кальция и магния и обладает смачивающими и бактерицидными свойствами. Кроме него в качестве пенообразователей используют натрийлаурилсульфат $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ и натрийлаурилсаркозинат $C_{11}H_{23}CO\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}CH_2COONa$. Считают, что последний обладает антикариесным действием. Уже в концентрации 0,3 % он подавляет действие бактерий, образующих в полости рта молочную кислоту, которая разрушает эмаль зуба. Действие лаурилсаркозината сохраняется в полости рта после чистки зубов в течение примерно 12 ч. Хорошими пенообразующими, очищающими и смачивающими свойствами обладает натриевая соль таурида жирной кислоты $RCONHCH_2SO_3Na$.

Борьбу с кариесом при помощи лечебно-профилактических зубных паст ведут по двум направлениям: 1) укрепление минеральной ткани зуба; 2) предупреждение образования зубного налета. Первое достигается введением в пасты соединений фтора: монофторфосфата

натрия, формулу которого условно можно записать в виде двойной соли $NaF \cdot NaPO_3$, а также фторида натрия NaF и фторида олова (II) SnF_2. Существуют две точки зрения на влияние фторидных ионов на укрепление эмали зуба. 1. Ионы F^- переводят гидроксидапатит эмали $CaOH(PO_4)_3$ в менее растворимый в кислотах фторапатит $Ca_5F(PO_4)_3$. 2. В результате обменной реакции в пасте образуется CaF_2, который адсорбируется на гидроксидапатите и предохраняет его от воздействия кислот. Известно также, что фторидные соединения способствуют подавлению жизнедеятельности бактерий, вызывающих образование в полости рта органических кислот. В настоящее время в антикариесных пастах стали широко использовать ферменты, а иногда в них вводят антибиотики.

В зубные пасты обязательно вводят отдушки и вкусовые компоненты. Наиболее распространены отдушки мятного и коричного характера. Мятная отдушка обеспечивается применением ментола, мятных масел — перечной или кудрявой мяты, а также различных модификаторов. В отдушках применяют метилсалицилат, гвоздичное масло, эвкалиптол, коричный альдегид. В качестве подслащивающего компонента чаще всего используют сахарин и некоторые его производные. За рубежом для этой цели рекомендуют сахарат натрия и дульцин вместе с небольшим количеством хлорида натрия или лимонной кислоты. Недавно стали применять натриевую соль цикламеновой кислоты, которая по вкусу напоминает сахар.

Некоторые зарубежные фирмы приступили к производству безабразивных гелеобразных прозрачных зубных паст. В них используют гели SiO_2, а также сополимеры акриловой кислоты и аллилового спирта. Эти пасты обладают высокой пенообразующей способностью, имеют приятный вкус и красивый внешний вид. Они легко окрашиваются в различные яркие цвета — красный, синий, зеленый, желтый. Однако их очищающая способность намного ниже, чем паст с использованием абразивов.

Хотя зубные протезы, естественно, не подвергаются кариесу и другим заболеваниям, но от них может зависеть состояние микрофлоры полости рта. Имеет существенное значение и их внешний вид. Поэтому зубные протезы требуют периодической чистки от остатков пищи, пятен и образующегося зубного камня. Для этой цели протезы погружают на ночь или на более короткий срок в растворы кислот: соляной, сульфаминовой или лимонной, а также в растворы, содержащие активный хлор, — гипохлориты или активный кислород — перборат натрия.

Дезодоранты и озоновый «щит» планеты. Каждый знает, что дезодоранты — это средства, устраняющие неприятный запах пота. На чем основано их действие? Пот выделяется особыми железами, расположенными в коже на глубине 1—3 мм. У здоровых людей на 98—99 % он состоит из воды. С потом из организма выводятся продукты метаболизма: мочевина, мочевая кислота, аммиак, некоторые аминокислоты, жирные кислоты, холестерин, в следовых количествах белки, стероидные гормоны и др. Из минеральных компонентов в состав пота входят ионы натрия, кальция, магния, меди, марганца, железа, а также хлоридные и иодидные анионы. Неприятный запах пота связан с бактериальным расщеплением его составляющих или с окислением их кислородом воздуха. Дезодоранты (косметические средства от пота) бывают двух типов. Одни тормозят разложение выводимых с потом продуктов метаболизма путем инактивации микроорганизмов или предотвращением окисления продуктов потовыделения. Действие второй группы дезодорантов основано на частичном подавлении процессов потовыделения. Такие средства называют антиперспиранами. Этими свойствами обладают соли алюминия, цинка, циркония, свинца, хрома, железа, висмута, а также формальдегид, таннины, этиловый спирт. На практике из солей в качестве антиперспиранов чаще всего используют соединения алюминия. Перечисленные вещества взаимодействуют с компонентами пота, образуя нерастворимые соединения, которые закрывают каналы потовых желез и тем самым уменьшают потовыделение. В оба типа дезодорантов вводят отдушки.

Чем же создается давление в аэрозольных баллонах? Это не праздный вопрос, так как с ним, можно сказать, связана судьба человечества. Рабочее давление в баллоннах создается парами сжиженного газа, либо за счет сжатого газа, например, N_2, CO_2 или N_2O. До сих пор баллоны со сжатыми газами применялись редко, поскольку их рабочее давление падает по мере расходования содержимого баллона, т. е. по мере увеличения объема парового пространства. Давление над сжиженным газом постоянно, так как оно поддерживается испарением жидкости и заполнением увеличивающегося пространства. В качестве веществ, создающих давление в аэрозольных баллонах, оказались удобными фторхлоруглероды.

Так, при 21 °C давление паров над жидким CF_2Cl_2 составляет 5 атм, а над смесью (50 %:50 %) CF_2Cl_2 и $CFCl_3$ 2,5 атм. Эти вещества, кроме того, обладают важным свойством — малой химической активностью по отношению ко многим веществам. Легкокипящие и химически инертные вещества, используемые для создания повышенного давления в аэрозольных баллонах, называют пропеллентами. Таким образом, в аэрозольных баллонах в жидком веществе (основе), ради которого и создается устройство, содержится жидкий пропеллент. Довольно часто растворы аэрозольного баллона (одеколоны, кремы для бритья и др.) содержат воду. Пропелленты CF_2Cl_2 и $CFCl_3$ со временем частично гидролизуются (взаимодействуют с водой) и поэтому нежелательны. В таких случаях в качестве пропеллента используют $CF_2Cl—CF_2Cl$ (1,2-дихлортетрафторэтан). В настоящее время принято международное соглашение по сокращению производства аэрозольных баллонов, содержащих в качестве пропеллентов фторхлоруглероды, поскольку установлено, что они плохо влияют на озоновый слой Земли.

В атмосфере на определенной высоте от Земли имеется повышенная концентрация озона. Он получается в результате фотодиссоциации молекулярного кислорода

$$O_2 \xrightleftharpoons{h\nu(\text{свет})} 2O$$

и взаимодействия атомарного кислорода с молекулярным в соответствии с уравнением

$$O + O_2 \rightleftharpoons O_3^*$$

Образующиеся молекулы озона содержат избыточную энергию, т. е. они возбуждены. Если не отвести от молекулы озона эту избыточную энергию, то она долго не просуществует, а распадется на исходные атомарный и молекулярный кислород. Чтобы молекула озона стала стабильной, она должна отдать избыток энергии какой-то другой молекуле, например молекуле азота:

$$O_3^* + N_2 \rightarrow O_3 + N_2^*$$

Концентрация озона в атмосфере зависит от двух причин. 1. Для диссоциации молекул O_2 на атомы нужно интенсивное коротковолновое солнечное излучение, которое поглощается по мере приближения к Земле. Следовательно, диссоциация O_2 на атомы преимущественно протекает в верхних слоях. 2. Для стабилизации образующихся молекул озона необходимо столкновение с другими частицами, т. е. разрежение воздуха не должно быть слишком большим, а следовательно, высота должна быть также не очень большая. В результате этих двух факторов, действующих в противоположных направлениях, озон накапливается в определенных слоях атмосферы. Опыт показывает, что наибольшая его концентрация наблюдается на высоте около 50 км. Этот слой атмосферы и называют озоновым «щитом» планеты. Он играет чрезвычайно важную роль в сохранении жизни на Земле. Оказалось, что молекулы озона, как никакие другие, находящиеся в атмосфере, сильно поглощают фотоны с длиной волны от 200 до 310 нм, т. е. ультрафиолетовое излучение Солнца. Известно, что растения и животные гибнут при интенсивном облучении этим светом. Таким образом, можно сказать, что от концентрации озона зависит судьба нашей планеты.

Концентрация озона в атмосфере зависит от содержания оксидов азота и фторхлорметанов. Оксиды азота постоянно присутствуют в низких концентрациях в результате фотохимического взаимодействия азота и кислорода. Оксид азота (II) разрушает озон, а оксид азота (IV) связывает атомарный кислород в соответствии с уравнениями

$$\begin{array}{l} O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \\ NO_2 + O \rightarrow NO + O_2 \\ \hline O_3 + O \rightarrow 2O_2 \end{array}$$

Таким образом, оксиды азота играют роль катализаторов в разложении озона.

За 4,6 млрд. лет существования нашей планеты установилось равновесие, и жизнь на Земле возникла и развилась при определенном равновесном составе атмосферы. Однако интенсивное развитие сверхзвуковой авиации начинает оказывать влияние на создавшееся в атмосфере равновесие. Поскольку сверхзвуковые самолеты предназначены для полетов в стратосфере, верхний предел которой подходит к «озоновому» слою, то появляется опасность влияния сверхзвуковой техники на этот слой. При сгорании топлива в двигателях самолетов в довольно больших количествах образуются оксиды азота.

Другим источником опасности озоновому слою являются фторхлорметаны (главным образом CF_2Cl_2 и $CFCl_3$). Эти вещества широко используют в баллонах в аэрозольной упаковке, а также в качестве хладоагентов

в промышленных и бытовых холодильниках. Фторхлорметаны — чрезвычайно инертные химические вещества. В атмосфере они разрушаются лишь в верхних слоях под действием ультрафиолетового излучения в диапазоне длин волн 190—225 нм. Одним из продуктов разложения фторхлорметанов является атомарный хлор:

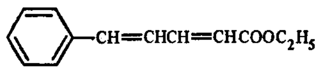
$$CCl_{4-x}F_x \xrightarrow{h\nu} CCl_{3-x}F_x^{\cdot} + Cl$$

Скорость разрушения фторхлорметанов максимальна на высоте около 30 км, т. е. в слое, примыкающем к озоновому. Атомарный хлор так же, как и оксиды азота, способен катализировать разложение озона в соответствии с уравнениями

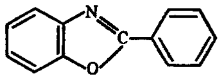
$$\begin{array}{l} O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2 \\ ClO + O \rightarrow Cl \quad + O_2 \\ \hline O_3 + O \rightarrow 2O_2 \end{array}$$

Научная общественность высказывает озабоченность разрушением озонового слоя Земли и требует сокращения использования фторхлорметанов в качестве распылителей аэрозолей.

Необходимо отметить еще раз, что ожоги солнечным светом вызываются ультрафиолетовыми лучами в области длин волн 280—315 нм (эритемная область). Ультрафиолетовые лучи с длинами волн 315—400 нм способствуют образованию на коже человека пигмента меланина, который служит защитой от эритермы (от ожога). В некоторых странах налажен выпуск фотозащитных кремов, которые поглощают или отражают солнечные лучи эритемной области, но пропускают лучи, стимулирующие появление на коже загара. В качестве примеров фотозащитных соединений можно указать на этиловый эфир циннамилиденуксусной кислоты (I) и 2-фенилбензоксазол (II):



(I)



(II)

Косметические средства. В мире считается, что среди наиболее прибыльных отраслей промышленности на одном из первых мест стоит косметическая. Наблюдения показывают, что если нужно, то женщины могут отказать себе во многом, только не в том, что сделает их хотя бы чуточку красивее.

Искусство косметики уходит в далекое прошлое. Так, при раскопках найдены египетские мумии, ногти которых раскрашены. В усыпальницах египетских пирамид обнаружены натуральные краски и косметические инструменты, различные плитки для приготовления смеси красок и румян, сосуды для хранения мазей и масел. Найден письменный документ — папирус Эберса, в котором изложены косметические правила и рецепты. Его написание относят к пятому тысячелетию до новой эры.

Письменные источники далекого прошлого и наблюдения современных путешественников свидетельствуют о том, что на ранней стадии развития к раскрашиванию тела красками были неравнодушны и мужчины. Как атавизм этого можно рассматривать склонность некоторых мужчин к накожной татуировке. По мере развития культуры мужчины теряют этот интерес. Стремление женщин к подкрашиванию кожи (особенно лица) наоборот усиливается. Судя по всему, для женщин нет простой связи между культурой и количеством используемой косметики. Связь скорее можно уловить между количеством косметики и прирожденным вкусом.

Древние рукописи свидетельствуют, что уже тысячи лет назад женщины Востока подкрашивали веки в голубой цвет тончайшей пыльцой из толченой бирюзы. Бирюза — это природный минерал, имеющий состав $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$.

С незапамятных времен для подкрашивания бровей использовался мягкий природный минерал — сурьмяный блеск Sb_2S_3. В русском языке было выражение «сурьмить брови». Сурьмяный блеск поставлялся в различные страны арабами, которые называли его стиби. От этого названия и пошло латинское стибиум, означавшее в древности не химический элемент, а его сульфид Sb_2S_3. Природный сурьмяный блеск имеет цвет от серого до черного с синей или радужной побежалостью.

Достоверно известно, что в России косметические краски применялись в конце XVI и особенно широко в XVII в. Историк П. М. Лукьянов в одной из своих книг цитирует саксонского путешественника Олеария, который посетил Россию в первой половине XVII в. и позднее описал свои впечатления: «Женщины в России среднего роста, вообще стройны, нежны лицом и сложением, но в городах все румянятся и так грубо и заметно, что глядя на них подумаешь, будто кто вымазал их рукою полною муки и потом кисточкой намазывал им на щеки красной

краской. Брови и ресницы они также подкрашивали черной, а иногда и коричневой краской». Впечатления того же времени другого путешественника по России голландца Стрюйса на этот счет записаны следующими словами: «Хотя женщины обыкновенно белы, и кожа на лице их очень гладкая, все-таки они почти все румянятся или вернее натираются аляповато белилами и приглашают для этого белильщиц». Румянами в то время красили не только щеки, но и губы.

Естественно, что в далеком прошлом в качестве косметических препаратов использовались лишь природные минеральные и органические вещества. С развитием химии для этой цели все чаще стали применять синтетические продукты. Так, например, в качестве пигмента для губных помад применяют малиново-красный бис-диметилглиоксимат никеля. Органический реагент диметилглиоксим химики-аналитики используют для качественного обнаружения и количественного определения ионов никеля(II), а реакция образования этого соединения носит имя нашего соотечественника Л. А. Чугаева.

Промышленность выпускает перламутровые губные помады и кремы, а также шампуни с перламутровыми блесками. Перламутровый эффект в косметических средствах создается солями висмутила $BiOCl$ и $BiO(NO_3)$ или титанированной слюдой — перламутровым порошком, содержащим около 40 % TiO_2. Давно известны жемчужные или испанские белила. Их основным компонентом является $BiO(NO_3)_2$, образующийся при растворении нитрата висмута $Bi(NO_3)_3$ в воде. В косметике эти белила используют для приготовления белого грима.

Для создания специальных косметических средств (гримов) применяют оксид цинка ZnO, получаемый прокаливанием основного карбоната $(ZnOH)_2CO_3$. В медицине его используют в присыпках (в качестве вяжущего, подсушивающего, дезинфицирующего средства) и для изготовления мазей.

Косметические декоративные пудры — многокомпонентные смеси. В них входят: тальк, каолин, ZnO, TiO_2, $MgCO_3$, крахмал, цинковые и магниевые соли стеариновой кислоты, а также органические и неорганические пигменты, в частности Fe_2O_3. Тальк придает пудре сыпучесть и скользящий эффект. Его недостатком является способность впитываться в кожу и придавать жирный блеск. Тем не менее в состав пудр он входит в количестве до 50—80 %. Каолин обладает высокой укрывистостью

и способностью впитывать избыток жировых выделений кожи. Его повышенная гигроскопичность способствует слеживаемости и неравномерному распределению пудры на коже, поэтому каолин вводят не более 25 %. Оксиды цинка и титана обладают хорошей укрывистостью. Кроме того, оксид цинка обладает антисептическими свойствами и потому одновременно выполняет роль дезинфицирующей добавки. Эти оксиды вводят в пудры до 15 %. В больших количествах они приводят к сухости кожи. Крахмал придает коже бархатистость, а благодаря стеаратам цинка и магния пудра хорошо удерживается на коже и делает ее гладкой.

Компактная пудра в отличие от рассыпной содержит связующие добавки: натрийкарбоксиметилцеллюлозу, высшие жирные кислоты, воски, многоатомные спирты и их эфиры, минеральные и растительные масла. Они позволяют получать при прессовании брикеты определенной формы, которые сохраняют прочность при длительном употреблении.

В быту в качестве дезинфицирующего и отбеливающего средства широко используют растворы (3, 6, 10 %-ные) пероксида водорода. Более концентрированный — 30 %-ный раствор пероксида водорода — называют пергидролем. Пероксид водорода — неустойчивое (особенно на свету) химическое соединение. Оно разлагается на воду и кислород:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

В момент образования кислород находится в атомарном состоянии и лишь затем переходит в молекулярный:

$$2O = O_2$$

Атомарный кислород обладает особенно сильным окислительным свойством. Благодаря ему растворы пероксида водорода разрушают красящие вещества и отбеливают ткани из хлопчатобумажных и шерстяных тканей, шелк, перья, волосы. Способность пероксида водорода обесцвечивать волосы используют в косметике. Она основана на взаимодействии атомарного кислорода с красящим веществом волос меланином — смесью сложных органических веществ. При окислении меланин переходит в бесцветное соединение. Следует помнить, что пергидроль вызывает ожоги кожи и слизистых оболочек.

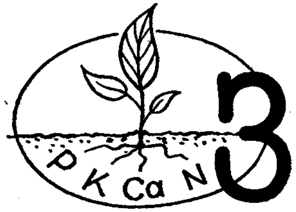
В настоящее время для окраски волос имеется большой ассортимент различных органических красителей.

Иногда же для этой цели применяют соли серебра, меди, никеля, кобальта, железа. В таком случае крашение волос осуществляют при помощи двух растворов. Один из них содержит соли данных металлов: нитраты, цитраты, сульфаты или хлориды, а второй — восстановители: пирогаллол, таннин и др. При смешении этих растворов ионы металлов восстанавливаются до атомов, которые и осаждаются на поверхности волос.

Наиболее распространенный лак для ногтей представляет раствор нитроцеллюлозы в органических растворителях. Нитроцеллюлозу получают нитрованием целлюлозы (хлопковой или древесной) смесью азотной и серной кислот. Она является сложным эфиром азотной кислоты и характеризуется общей формулой $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$. В качестве растворителей используют амиловый эфир уксусной кислоты, ацетон, различные спирты, этиловый эфир, а также их смеси. В лак добавляют пластификаторы — касторовое масло или другие экстракты, которые препятствуют обезжириванию ногтей и предотвращают их ломкость.

Следует отметить, что косметика тесно соприкасается с гигиеной, так как имеется много косметических средств (лосьоны, кремы, шампуни и др.), которые выполняют и гигиеническую функцию.

ХИМИЯ В ЗЕМЛЕДЕЛИИ



Земля как планета солнечной системы существует около 4,6 млрд. лет. Считают, что жизнь на ней зародилась 800—1000 тыс. лет назад. Ученые обнаружили следы деятельности первобытного человека, возраст которых оценивается 600—700 тыс. лет. Эра земледелия насчитывает всего лишь 17 тыс. лет.

За многомиллионные эпохи вода, воздух, а затем и живые организмы разрушали и измельчали каменные породы земной коры. Отмирая, живые организмы обра-

зовывали перегной или, как его называют ученые, гумус. Он смешивался с измельченной породой, склеивал и цементировал ее. Так зарождалась почва на нашей планете. Первая почва послужила основой развития последующих более крупных растений, которые, в свою очередь, способствовали новому ускоренному образованию гумуса. Еще с большим ускорением процесс почвообразования стал протекать с появлением животных, особенно населявших почвенный слой. Превращению органического вещества в гумус способствовали различного рода бактерии. Образование и распад органических веществ в почве считается главной причиной почвообразования.

Таким образом, почва состоит из минеральной и органической (гумуса) частей. Минеральная часть составляет от 90 до 99 % и более от всей массы почвы. В ее состав входят почти все элементы периодической системы Д. И. Менделеева. Однако основными составляющими минеральной части почв являются связанные в соединения кислород, кремний, алюминий и железо. Эти четыре элемента занимают около 93 % массы минеральной части. Гумус является основным источником питательных веществ для растений. Благодаря жизнедеятельности населяющих почву микроорганизмов происходит минерализация органического вещества с освобождением в доступной для растений форме азота, фосфора, серы и других необходимых для растений химических элементов. Органическое вещество оказывает большое влияние на формирование почв и изменение ее свойств. При разложении органических веществ почвы выделяется углекислый газ, который пополняет приземную часть атмосферы и ассимилируется растениями в процессе фотосинтеза. Однако какой-бы богатой питательными веществами ни была почва, рано или поздно она начинает истощаться. Поэтому для поддержания плодородия в нее необходимо вносить питательные вещества (удобрения) органического или минерального происхождения. Кроме того, что удобрения поставляют растениям питательные вещества, они улучшают физические, физико-механические, химические и биологические свойства почв. Органические удобрения в значительной степени улучшают водно-воздушные и тепловые свойства почв. Способность почвы поглощать пары воды и газообразные вещества из внешней среды является важной характеристикой. Благодаря ей почва задерживает влагу, а также аммиак, образую-

щийся в результате разложения органических веществ и служащий важным питательным веществом.

Почвы обладают ионообменными свойствами, аналогичными свойствам ионообменных смол. Благодаря им почвы задерживают катионы и анионы солей и постепенно замещают их на другие, поступающие извне. Плохо закрепляются в почве анионы NO_3^- и Cl^- и потому они очень подвижны. При избытке влаги эти анионы легко вымываются из поверхностных слоев почв и переносятся в более глубокие слои. Считают, что в подземные воды уходит до 13 % нитратного азота, содержащегося во вносимых на поля удобрениях. Поэтому нитратные удобрения вводят в почву во время посева или в период развития растений в виде подкормки.

Почва как ионообменник из катионов «заряжена» главным образом ионами кальция Ca^{2+}, в меньшей мере — магния Mg^{2+} и еще в меньшей мере ионами аммония NH_4^+, натрия Na^+ и калия K^+. Ионы кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} способствуют поддержанию прочной структуры почвы. Под структурностью почвы работники сельского хозяйства понимают ее способность распадаться на отдельные комочки. Ионы K^+ или NH_4^+ и особенно Na^+, напротив, способствуют разрушению структурных агрегатов почвы и усиливают вымывание гумуса и минеральных веществ. Во влажном состоянии такая почва становится липкой, а в сухом — превращается в глыбы, не поддающиеся обработке (солонец). Вытекающая из такой почвы вода имеет цвет чайного настоя, что указывает на потерю гумуса.

Важное значение играет химическое связывание почвой анионов некоторых кислот. Нитратные NO_3^- и хлоридные Cl^- анионы не дают малорастворимых соединений с катионами, обычно содержащимися в почве, Напротив, анионы фосфорной, угольной, серной кислот образуют с ионами кальция малорастворимые соединения. Это и обусловливает химическую поглотительную способность почв.

Для развития и роста растению необходимо много различных химических элементов. Их растения берут главным образом из почвы. С наибольшей скоростью почва истощается азотом, фосфором и калием. Эти химические элементы усваиваются растениями в наибольшем количестве и поэтому для поддержания плодородия полей в почву необходимо вносить соответствующие удобрения.

На протяжении тысячелетий земледелие знало лишь

органические удобрения — различные отходы хозяйства и прежде всего навоз. Однако даже в сбалансированном хозяйстве, где растениеводство сочетается с животноводством, внесение в почву навоза не обеспечивает восполнения азота и фосфора, выведенных из почвы с урожаем.

Продукцию растениеводства делят на товарную и нетоварную. Например, зерно и овощи — товарная продукция. Она направляется к потребителю и содержащиеся в ней химические элементы в основном не возвращаются на поля. Солома, ботва, пожнивные остатки и корни, как правило, возвращаются в почву. Солома идет на подстилку и возвращается в почву в виде навоза, а ботва и другие отходы запахиваются. Товарная продукция содержит много азота и фосфора, а нетоварная — содержит много калия. Таким образом, в результате круговорота веществ в земледелии калий может быть в основном возвращен в почву, а возврат азота и фосфора не обеспечивается даже внесением навоза.

Поэтому какие бы ни были предубеждения против минеральных удобрений, в научно обоснованных количествах их необходимо вносить в почву.

Установлено, что каждая тонна кукурузы забирает из земли 55 кг питательных веществ, тонна колосовых — примерно 60 кг, а тонна хлопчатника — почти 120 кг. Такого рода цифры позволяют вести расчет вносимых в почву удобрений. Безусловно, при этом ведется учет различного рода потерь удобрений.

Соединения азота (оксиды и азотная кислота) в небольших количествах образуются в атмосфере. Вследствие электрических разрядов азот взаимодействует с кислородом в соответствии с уравнением

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

Далее оксид азота окисляется до диоксида:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

В присутствии кислорода и воды последний превращается в азотную кислоту:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

С атмосферными осадками на 1 га площади в год поступает 2,5—4 кг связанного азота. За счет свободно живущих в почве бактерий и грибков (азотофиксаторов), ассимилирующих атмосферный азот, 1 га почвы ежегодно

получает от 5 до 15 кг связанного азота. Если учесть, что даже при урожае озимой пшеницы 25 ц с зерном из почвы уносится около 70 кг связанного азота, то станет ясно, что естественного пополнения азотом почв никак недостаточно. Однако уместно подчеркнуть, что клубеньковые бактерии бобовых растений и особенно бобовых трав поставляют в почву в год 100—200 кг связанного азота на 1 га. Зерновые бобовые, хотя и дают почве несколько меньше (до 70 кг), но тем не менее это может позволить обойтись без азотных удобрений. Таким образом, при использовании клевера и люцерны и при рациональном севообороте азотный баланс в почве может быть достигнут.

Если содержание связанного азота различным путем почва может восполнять, то источников естественного пополнения почв фосфором нет. Его необходимо вносить с тем или иным видом удобрений.

Навоз. В навозе в среднем содержится 0,5 % связанного в химические соединения азота, 0,25 % фосфора и 0,6 % калия. Содержание этих питательных элементов зависит от вида скота, характера скармливаемых кормов, от вида подстилки и других факторов. Кроме азота, фосфора и калия навоз содержит все элементы, включая и микроэлементы, необходимые для жизни растений. В качестве подстилки используют солому, опилки, но наилучшей считается торф. Подстилка позволяет лучше сохранять в навозе питательные вещества.

Ценным и быстродействующим средством является навозная жижа. Она содержит до 0,8 % азота и до 1 % калия, но сравнительно небольшое количество фосфора. Ее применяют для подкормки растений в весенне-летний сезон и для приготовления компостов. Компосты — смеси двух или нескольких удобрений. Для их приготовления используют главным образом торф. В результате получают торфо-навозные, торфо-жижевые, торфо-фекальные, торфо-фосфоритные и другие компосты.

Концентрированным и весьма эффективным удобрением является птичий помет. Он содержит в среднем 6 % азота, 4,3 % калия и 2,6 % фосфора. Для избежания потерь питательных веществ птичий помет хранят в смеси с торфом.

Для обогащения почвы азотом применяют так называемое зеленое удобрение — это специально выращенная и запаханная растительная масса. Для этой цели используют главным образом бобовые растения, которые способны связывать в химические соединения азот воздуха. Обычно молекулярный азот недоступен для растений в качестве питания. Однако он способен усваиваться некоторыми микроорганизмами. Давно установлено, что на корневой системе бобовых растений размножаются клубеньковые бактерии, которые обладают способностью переводить молекулярный азот в химические соединения. В процессе своей жизнедеятельности клубеньковые бактерии и обогащают почву соединениями азота. Кроме того, некоторые бобовые растения имеют корневую систему, уходящую глубоко в землю. Благодаря этому они переносят в пахотный слой извлеченные из глубоких горизонтов питательные вещества и таким путем также способствуют повышению урожайности.

Минеральные удобрения. В мире минеральные удобрения начали применять сравнительно недавно. Инициатором и активным поборником их использования в земледелии был немецкий химик Юстус Либих. В 1840 г. он выпустил в свет книгу «Химия в приложении к земледелию». В 1841 г. по его почину в Англии была построена первая суперфосфатная установка. Калийные удобрения начали производить в 70-х годах прошлого века. Минеральный азот в то время поставлялся в почву с чилийской селитрой. Следует отметить, что в настоящее время считают рациональным вносить в почву фосфорные, калийные и азотные удобрения в отношении питательных веществ, примерно равном 1:1,5:3.

Спрос на минеральные удобрения быстро увеличивается так, что их мировое потребление с начала текущего столетия удваивается за каждые десять лет.

К счастью, запасы главных элементов удобрений на Земле большие и их истощения пока не предвидится.

Азотные удобрения. Для синтеза белков растениям необходим азот. Поэтому азотные удобрения могут приводить к увеличению в зерне белков и, что особенно важно, они повышают содержание клейковины, от которой в значительной степени зависит качество хлеба, его рассыпаемость. Таким образом, азотные удобрения повышают кормовую и пищевую ценность продукции.

Азотсодержащие минеральные удобрения подразделяют на аммиачные, нитратные и амидные. К первой группе относится сам аммиак NH_3 (безводный и водные растворы) и его соли — прежде всего сульфат $(NH_4)_2SO_4$ и хлорид аммония NH_4Cl. Ко второй группе — селитры: натриевая $NaNO_3$, калиевая KNO_3 и кальциевая

$Ca(NO_3)_2$. Промышленностью также выпускаются аммиачно-нитратные удобрения, например аммиачная селитра NH_4NO_3. К амидным удобрениям относятся цианамид кальция $CaCN_2$ и мочевина (карбамид) NH_2CONH_2. Для уменьшения пыления цианамида кальция часто к нему добавляют до 3 % нефтяных масел. В результате такое удобрение имеет запах керосина. Цианамид кальция при гидролизе дает аммиак и карбонат кальция:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

Мочевина при взаимодействии с водой в конечном счете тоже превращается в аммиак. Наряду с ним получается диоксид углерода, который также является питательным веществом для растений

$$NH_2CONH_2 + H_2O = 2NH_3 + CO_2$$

Поскольку цианамид и мочевина взаимодействуют с водой постепенно, то питательное вещество аммиак поступает из них к растениям также постепенно. Аммиак, хотя и не очень сильно, но токсичен. Его предельно допустимая концентрация в воздухе составляет 20 мг/м^3. Отравление аммиаком вызывает обильное слезотечение, боль в глазах, удушье, боли в желудке. При попадании в глаза брызг раствора аммиака необходимо промыть их водой или 0,5—1,0 %-ным раствором квасцов. При поражении аммиаком кожи необходимо обильное обмывание ее водой с последующим наложением примочки из слабых растворов уксусной или лимонной кислот. При поражении дыхательных путей пострадавшего следует вынести на свежий воздух. В этом случае также полезно вдыхание теплых водяных паров и лучше с добавками к воде лимонной или уксусной кислоты.

В почве аммиак и амины превращаются в нитраты. Процесс биологического превращения восстановленных форм азота в окисленные называют нитрификацией. Он протекает под действием целого ряда бактерий. Обычно нитрификация протекает в две стадии: сначала аммиачный азот окисляется до нитрит-ионов:

$$2NH_3 + 3O_2 = 2NO_2^- + 2H^+ + 2H_2O$$

В этом процессе участвуют бактерии: *Nitrosomonas, Nitrosospira, Nitrosococcus, Nitrosolobus*. Затем с участием бактерий *Nitrobacter, Nitrospina, Nitrococcus* нитритные ионы окисляются в нитратные:

$$2NO_2^- + O_2 = 2NO_3^-$$

Энергия, выделяющаяся при окислении аммиачного азота до нитратного, используется бактериями для ассимиляции углекислого газа и для других эндотермических процессов.

Существуют другие бактерии и грибки, которые проводят нитрификацию не только аммиачного азота, но и азота органических соединений, осуществляя таким образом минерализацию органических соединений, попавших в почву.

В результате действия различных нитрифицирующих бактерий аммиак и органические амины, содержащиеся в больших количествах в навозе, превращаются в нитраты. Последние попадают в грунтовые воды, водоемы и колодцы. Вследствие этого вода колодцев, расположенных вблизи больших ферм, часто содержит недопустимо большое количество нитратов и потому непригодна для питья и приготовления пищи.

Из азотных удобрений для нечерноземных почв наиболее быстродействующей и эффективной является натриевая $NaNO_3$ и кальциевая селитра $Ca(NO_3)_2$. Однако следует иметь в виду, что при ее применении происходит подщелачивание (понижение кислотности) почв, поскольку растения связывают азотную кислоту и освобождают щелочь:

$$NaNO_3 + H_2O = [HNO_3] + NaOH$$

Выше уже было написано, что нитратные ионы относительно легко вымываются из почвы и потому нитратные удобрения используются не полностью. Имеется и другая причина, приводящая к снижению эффективности усвоения азотных удобрений, — это бактерии. В цепи биохимических превращений аммиачного азота в нитратный в качестве промежуточного соединения может образоваться молекулярный азот, который и уходит из почвы в атмосферу. Таким образом, если при производстве азотных удобрений из молекулярного азота получаются химические азотсодержащие соединения, то некоторые бактерии осуществляют процессы в обратном направлении, т. е. азотсодержащие соединения превращаются в молекулярный азот. В результате деятельности таких бактерий происходят потери огромных количеств азотных удобрений.

В настоящее время почти каждый взрослый человек знает, что содержащиеся в пищевых продуктах соли

азотной кислоты (нитраты) опасны для здоровья. А ведь еще недавно их вводили для консервирования мяса, ветчины, колбасы. Специалисты считают, что опасность заключается не в самих нитратах, а в продуктах их восстановления — нитритах, т. е. солях азотистой кислоты. Нитриты образуются из нитратов в желудке как человека, так и животных. Они-то и обладают ядовитым действием на организм. Однако дело этим не ограничивается. Нитриты способны нитрозировать аминные группы в белках и аминокислотах, приводя к образованию нитрозаминов. Существуют указания на то, что некоторые из нитрозаминов обладают канцерогенными свойствами.

В настоящее время распространение получили жидкие удобрения. К их числу относят жидкий аммиак и аммиачную воду (20—22 % по NH_3), а также растворы в жидком аммиаке или в концентрированной аммиачной воде, в которых растворяют аммиачную селитру, карбамид, кальциевую селитру. При растворении в аммиаке NH_4NO_3 и $Ca(NO_3)_2$ давление паров аммиака снижается и при определенной концентрации солей при обычных температурах оно становится равным атмосферному. Жидкие удобрения легче вносить на поля и удобно использовать для подкормки растений. В то же время их производство проще и дешевле, чем твердых удобрений.

Фосфорные удобрения. Фосфор необходим растениям для синтеза белков клеточных ядер — нуклеопротеидов, а также многих других биологически активных органических соединений. Он накапливается в растениях в довольно больших количествах. Растения как объекты питания обеспечивают фосфором организмы животных, а также человека. В табл. 2 приведено содержание фосфора Р в продуктах питания растительного и животного происхождения.

Природа создала много кладовых фосфорного сырья, в том числе и в нашей стране. Эти кладовые состоят из апатитов и фосфоритов. В группе минералов под общим названием апатиты наиболее распространены фосфаты состава $Ca_5X(PO_4)_3$, где $X = F^-, Cl^-, OH^-$. Соответствующие минералы называют фторапатитом, хлорапатитом, гидроксидапатитом. Наиболее распространен фторапатит. Апатиты входят в состав изверженных магматических пород. Осадочные породы, в которых содержится апатит с включениями частичек посторонних

Таблица 2

Продукт	Содержание фосфора, %	Продукт	Содержание фосфора, %
Картофель	0,06	Сыр «Чеддер»	0,52
Салат	0,03	Яйцо	0,22
Яблоки	0,01	Молоко	0,09
Апельсины	0,02	Говядина (нежирная)	0,20
Хлеб пшеничный	0,10	Овес	0,40
Рыба	0,20	Кофе	0,38
Шоколад	0,23	Печень	0,50
Масло	0,02	Арахис	0,39
Макароны	0,16	Сыр плавленый	0,80

минералов (кварца, кальцита, глины и др.), называют фосфоритами.

В далекие геологические эпохи фосфориты образовались путем минерализации скелетов животных (кости, как известно, состоят в основном из фосфата кальция) или осаждением из воды фосфатных ионов ионами кальция. В природе встречаются аморфные и кристаллические фосфориты. Первые легче поддаются химическому и микробиологическому разложению. Поэтому на некоторых почвах измельченные фосфориты (фосфоритная мука) использовались в качестве удобрений без заводской химической переработки. Для этой же цели применяется костяная мука, которую получают размалыванием обезжиренных костей. Минеральная часть костной ткани состоит из гидроксидапатита $Ca_5OH(PO_4)_3$. Следует отметить, что люди применяли кости для удобрения полей с древнейших времен. Теперь мы знаем, что особенно большой эффект костяная мука дает на кислых почвах.

В прошлом на Руси были весьма популярны суточные (томленые) щи. Они вкусны и весьма полезны. Основными компонентами суточных щей являются мясо с костями и квашеная капуста. Горшок со сваренными щами помещали в хорошо прогретую русскую печь, которая удерживала тепло целые сутки. Молочная и другие органические кислоты квашеной капусты способствовали расщеплению белков и растворению минеральной части костей. Для этого требовалось время и повышенная температура. Немногие оставшиеся свидетели вспоминают, что косточки в суточных щах были настолько мягкими, что могли быть пережеваны. По существу,

процесс взаимодействия гидроксидапатита костей с кислотами напоминает переработку фосфоритов и апатитов в суперфосфат. Из малорастворимых фосфатных соединений под действием кислот получаются более растворимые кислые фосфаты кальция. Эти же химические превращения происходят при внесении костяной муки в кислые почвы.

Фосфориты и особенно апатиты, основой которых является средняя соль $Ca_3(PO_4)_2$, малорастворимы в воде. Поэтому растениям трудно извлекать из них фосфор. Кислая соль $CaHPO_4$ растворима лучше и ее растворимость увеличивается в присутствии органических кислот, встречающихся в почвах. Однозамещенная соль $Ca(H_2PO_4)_2$ растворима в воде относительно хорошо. Таким образом, химики могут помочь растениям в усвоении фосфора переводом средней соли $Ca_3(PO_4)_2$ в кислые $CaHPO_4$ или $Ca(H_2PO_4)_2$. С точки зрения различной растворимости среднего и кислых фосфатов понятно, почему фосфоритная мука дает наилучшие результаты на кислых (подзолистых и торфяных) почвах. Понятно и то, что перед употреблением фосфоритной муки не рекомендуется известковать почву, так как это приводит к понижению ее кислотности.

Химическая сущность производства наиболее дешевого фосфорного удобрения — суперфосфата — сводится к обработке фторапатита серной кислотой:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 + 3H_2O =$$
$$= 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4 + 2HF$$

Недостатком суперфосфата является низкое содержание в нем фосфора. Сульфат кальция (гипс) можно рассматривать лишь как транспортный балласт. Правда, для подзолистых и супесчаных почв, в которых содержится мало серы, сульфат кальция оказывается полезным для некоторых растений, потребляющих много серы — бобовые, крестоцветные и др. Однако для большинства растений гипс практически бесполезен.

Для получения удобрения с более высоким содержанием фосфора проводят процесс в две стадии. Вначале получают фосфорную кислоту:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 10H_2SO_4 = 6H_3PO_4 + 10CaSO_4 + 2HF$$

Получающуюся фосфорную кислоту отделяют от гипса и действуют ею на новую порцию сырья:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF$$

Образующийся продукт называют двойным суперфосфатом потому, что в отличие от простого суперфосфата он содержит примерно вдвое больше питательного вещества. Для устранения слеживаемости и обеспечения хорошей рассеиваемости суперфосфат гранулируют.

Еще одно фосфорное удобрение производят нейтрализацией фосфорной кислоты известковым молоком (суспензией гашеной извести):

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O$$

Полученный таким образом продукт называют преципитатом. Он обладает хорошими физическими свойствами, не слеживается, хорошо рассеивается.

При внесении в почву суперфосфаты взаимодействуют с гидрокарбонатом кальция и в сравнительно короткий срок превращаются в соответствии с уравнением

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2CaHPO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

При большом содержании карбонатов, т. е. при низкой кислотности почв, превращение может пойти дальше:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

В результате вновь получается малорастворимый фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, который малодоступен для питания растений.

Таким образом, для эффективного использования удобрений нужно знать и регулировать кислотность почв. Наличие в почве в больших количествах соединений железа(III) и алюминия(III) также снижает эффективность фосфорных удобрений, так как данные ионы образуют с фосфатными ионами малорастворимые соли.

Калийные удобрения. Человек давно заметил, что внесение в почву золы приводит к увеличению урожайности. О том, что ее активным началом является карбонат калия — поташ, стало ясно гораздо позже. До разработки промышленных способов производства соды поташ играл исключительно важную роль в различных производствах: стекольном, текстильном, мыловаренном и др. Его получали сжиганием древесины, обработкой водой золы с последующим выпариванием водного раствора. Из золы сожженного 1 $м^3$ вяза получали 0,76 кг поташа, ивы — 0,63, липы — 0,50 кг. В России лес бездумно сжигали на поташ до середины XIX в. Содержание калия в золе от сгоревших растений обычно очень высокое: в золе

соломы злаков от 9 до 22 %, гречишной соломы — 25—35, стеблей подсолнечника 36—40, торфа 0,5—4,7 %. Само слово «поташ» произошло от древнего нем. «пот» — горшок и «аш» — зола, так как щелок, получающийся при обработке золы водой, выпаривался в горшках.

В организме растений калий регулирует процесс дыхания, способствует усвоению азота и повышает накопление белков и сахаров в растениях. Для зерновых культур калий увеличивает прочность соломы, а у льна и конопли повышает прочность волокна. Калий повышает стойкость озимых хлебов к морозам и к перезимовке и овощных культур к ранним осенним заморозкам. Недостаток калия у растений проявляется на листьях. Их края приобретают желтую и темно-коричневую окраску с красными крапинками.

В нашей стране имеются богатейшие месторождения карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и сильвинита (смесь сильвина KCl и галита $NaCl$) (г. Соликамск). Первый используется в качестве сырья для получения магния, а остаток производства идет на выработку калийного удобрения. Источником калийных удобрений также служат отходы других производств: апатитового, цементного, алюминиевого и др.

Больше всего калийных удобрений требуется для картофеля, сахарной свеклы и других клубне- и корнеплодов, а также подсолнечника, бобовых культур, гречихи. Зерновые хлеба характеризуются средней потребностью в калии. Из почв с низким содержанием калия отличаются торфянистые, супесчаные и пойменные. Ионы калия хорошо поглощаются и удерживаются почвами и потому он в почве малоподвижен. Поскольку калийные удобрения всегда содержат соединения магния, которые, как правило, весьма гигроскопичны, то они легко отсыревают и хранить их нужно в сухом складе.

Калийные удобрения обычно применяют в сочетании с азотными и фосфорными. Естественно, что в таких случаях было бы нерационально вносить отдельно каждое из них. Это потребовало бы больших трудовых затрат. Поэтому часто механически или химически готовят смеси различных удобрений. Смешанные в определенных пропорциях различные удобрения называют туками. При подборе смесей не должно быть потерь питательных веществ и перехода удобрений в малоусвояемую форму, что может быть вызвано химическим взаимодействием компонентов. Так, нельзя добавлять к аммонийным удобрениям удобрения щелочного характера, например поташ. Поэтому к приготовлению многокомпонентных удобрений должны привлекаться химики.

Другие макроэлементы, входящие в питательные вещества. Как уже было отмечено, почвы быстрее всего истощаются азотом, фосфором и калием. Кроме них растениям необходимы в довольно больших количествах и другие химические элементы: кальций, магний, сера, железо. Их содержание в почвах часто близко к потребностям растений и их вынос с товарной продукцией относительно невысок.

Ионы кальция в растениях входят в плазму клеток и играют в ней активную роль. Они необходимы для развития корневой системы, в частности корневых волосков. В растениях кальций накапливается в основном в листьях и товарной части урожая. Поэтому кальций в значительной мере возвращается в почву в процессе естественного круговорота. Извне кальций обычно вносится в почву при ее известковании.

Известно, что процесс фотосинтеза протекает с участием хлорофилла, непременной составной частью которого являются ионы магния. Магний оказывает большое влияние на образование углеводов в растениях и, следовательно, на плодообразование. Недостаток магния в почвах выражается в появлении на листьях «мраморовидности» — белесой пятнистости, в их скручивании и пожелтении. Это начинается с краев нижних листьев. Листья при недостатке магния становятся хрупкими. При недостатке магния замедляется рост и вегетация растений, а при большом его дефиците в почве — растение вовсе не вступает в фазу плодоношения.

Поскольку сырье для калийных удобрений обычно содержит много магния, то последний переходит в эти удобрения и с ними вносится в почву. Минералы, в состав которых входит магний, весьма распространены в природе. Один из них — доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, измельченный в виде муки, применяют в качестве магниевого удобрения. Одновременно он проявляет и другую функцию — как средство известкования почвы.

Наибольшая потребность в магнии характерна для табака, свеклы, картофеля, зерновых и зернобобовых культур и бобовых трав. Большой чувствительностью к недостатку магния отличаются просо, чумиза, кукуруза, конопля, сорго. Задержка развития растений наступает

в том случае, если содержание магния в почве падает до 1—2 мг на 100 г почвы.

Магний необходим и организму человека. Врачи считают, что одной из причин спазм кровеносных сосудов является недостаток магния. Они установили, что внутривенные и внутримышечные вливания растворов солей магния снимают спазмы и судороги. В организм человека магний поступает с овощами и фруктами. В заметных количествах он содержится в капусте, картофеле и помидорах, но особенно богаты им абрикосы и персики.

Сера входит в некоторые аминокислоты, которые, в свою очередь, входят в состав растительных белков. Считают, что растениями усваивается только сульфатная сера и этому процессу способствуют серобактерии. Около 75 % серы, находящейся в растении, входит в нетоварную часть урожая.

Весьма распространенное заболевание растений — хлороз — связано с недостатком железа. Оно проявляется в пожелтении листьев из-за их неспособности синтезировать хлорофилл. Недостаток в растениях железа приводит также к разрушению биологически активного вещества ауксина, необходимого для корнеобразования и общего роста. Общая потребность растений в железе довольно низкая. В среднем с 1 га с урожаем зерновых культур выносится около 1,5 кг железа. Поэтому соединения железа можно было бы отнести к числу микроудобрений. Конечно, граница между микроудобрениями и макроудобрениями весьма условна.

Микроудобрения. Микроудобрениями называют питательные вещества, которые содержат химические элементы, потребляемые растениями в очень малых количествах. В настоящее время выявлена биологическая роль в жизни растительных и животных организмов бора, меди, марганца, молибдена и др. Удобрения, содержащие эти микроэлементы, получили соответствующие названия.

Борные удобрения вносят в небольших количествах, но они совершенно необходимы. При борном голодании отдельные растения ведут себя по-разному. Например, сахарная свекла загнивает в верхней части корнеплода еще в поле, лен поражается бактериозом и почти не образует семян, а его волокно становится коротким и ослабленным, бобовые растения дают мало семян, а у яблонь и груш происходит «опробкование» внутри плодов.

У растений бор содержится больше всего в пыльце.

Он участвует в кислородном питании тканей и передвижении углеводов из пластинки листа в другие части растения.

Медные удобрения также вносятся в небольших количествах. Растения обеспечиваются медью, если ее содержание выше 0,4 мг на 1 кг сухой почвы. В самих же растениях содержание меди составляет от 3 до 15 мг на 1 кг сухой массы. Медь входит в состав некоторых окислительных ферментов и, значит, принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, она влияет на углеводный обмен и образование хлорофилла. Без меди злаковые растения не синтезируют белок, а значит, и не образуют зерна. Установлено, что кости животных и человека содержат относительно много меди. Ее дефицит в организме приводит к искривлению и ломкости костей.

Марганцевые удобрения обычно используют на черноземных и других нейтральных или слабощелочных почвах. Их внесения в кислые подзолистые почвы обычно не требуется. Марганец способствует усвоению растениями азота и накоплению хлорофилла, а также синтезу аскорбиновой кислоты (витамина С). Недостаток марганца в растениях проявляется в побурении и опадании листьев.

Молибдена в отличие от марганца мало в кислых почвах, но обычно достаточно в нейтральных и слабощелочных. Установлено, что молибден непременно входит в клубеньковые бактерии, связывающие в соединения атмосферный азот. При недостатке молибдена в почве нарушается синтез в растениях белковых веществ. Он способствует усвоению растениями азотного удобрения — селитры.

Вероятно, важную роль в жизнедеятельности растений играет кобальт, но пока об этом можно судить лишь на основании косвенных данных. В конце прошлого века в некоторых районах Новой Зеландии, Австралии, Англии и других стран была распространена болезнь скота — сухотка. Это заболевание влекло за собой снижение содержания гемоглобина в крови животных, потерю аппетита, сокращение удоев молока, прекращение прироста живой массы. Трудом многих ученых было установлено, что сухотка связана с недостатком в организме кобальта (акобальтоз), который, в свою очередь, связан с недостатком его в почвах этих районов. Для устранения заболевания в корм скоту стали добавлять кобальтсо-

держащие соли. В настоящее время установлено, что организм животных и человека синтезирует витамин B_{12}, недостаток которого приводит к злокачественному малокровию. Непременной составной частью витамина B_{12} является кобальт. Вероятно, недостаток кобальта в почве приводит к недостатку его в растениях, а затем и в организме животных, что сказывается на содержании в организме витамина B_{12}.

Хотелось бы еще раз отметить, что удобрения хороши при употреблении в научно обоснованных количествах. Большой избыток любого удобрения не на пользу растениям, а через них и человеку. Во всем должна быть мера. В случае удобрений эту меру определяют химики-аналитики, проводящие химический анализ почв. Уместно также напомнить старую поговорку, которая гласит: «Нет плохих почв, а есть плохие хозяева».

Для выращивания урожая культурные растения необходимо защищать от сорняков и болезней. Химические вещества, применяемые для уничтожения растений (чаще всего сорных), называют гербицидами. Это слово происходит от латинских герба — трава, растение и циде — убивать. В настоящее время имеется большой ассортимент сложных органических соединений, обладающих гербицидными свойствами. Старейшим же гербицидом была соль $NaClO_3$. Она относится к гербицидам сплошного действия, так как уничтожает все растения подряд. Ее применяли для удаления травы с дорог и дорожек. Первым гербицидом избирательного действия была серная кислота, которая широко использовалась в некоторых странах еще перед второй мировой войной. При разбрызгивании ее водного раствора на посевах злаковых культур она легко стекала с узких листьев злаковых растений, имеющих воскоподобную поверхность. В результате кислота не причиняла вреда этим культурным растениям. Широколистные двудольные сорняки захватывали больше серной кислоты, лучше удерживали ее и потому гибли. Таким образом, серная кислота является гербицидом морфологической избирательности.

Специалисты считают, что свыше 80 % заболеваний культурных растений обусловлено грибками. Химические средства борьбы с грибковыми и бактериальными болезнями сельскохозяйственных растений называют фунгицидами (от лат. слова фунгус — гриб). Наиболее распространенные среди садоводов-любителей фунгициды содержат соединения меди(II). Широко известна бордосская жидкость, являющаяся раствором, в состав которого входят медный купорос $CuSO_4$ и гашеная известь $Ca(OH)_2$. Она впервые была использована в 1885 г. для борьбы с мучнистой росой виноградных лоз. Не трудно догадаться, что это произошло во Франции в окрестностях города Бордо. Несколько позже было установлено, что раствор, состоящий из $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$, имеет преимущества, так как обладает меньшей коррозионной активностью. Еще раньше для борьбы с мучнисторосяными грибками растений начали использовать измельченную серу. Это средство применяют и по сей день. Наряду с серой для этой же цели используют отвар, получаемый ее кипячением с известью. Это средство и в настоящее время считается довольно эффективным фунгицидом. Однако соединения серы иногда плохо действуют на другие растения и прежде всего на некоторые сорта яблонь и груш.

Растворимые соединения меди ядовиты для вредителей зеленых растений, т. е. обладают фунгицидными свойствами. Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ является одним из наиболее эффективных препаратов контактного действия для борьбы с болезнями плодовых деревьев, виноградников и других растений. Смесь медного купороса (1 кг $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 0,75 кг свежегашеной извести на 100 л воды) называют бордосской жидкостью. Она представляет собой водную суспензию из $3Cu(OH)_2$, $CuSO_4$ и $CaSO_4$. Для образования стойкой суспензии молярное соотношение $CuO:CaO$ должно быть равно 1:0,75, а массовое 1:0,53. В связи с частичным переходом во времени гашеной извести в карбонат кальция (в результате поглощения CO_2 из воздуха) массовое соотношение берут 1:0,75.

При смешении раствора медного купороса с раствором соды Na_2CO_3 образуется жидкость, которую издавна называют бургундской. Она является суспензией основного карбоната меди(II) состава $3Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$. Бургундская жидкость имеет некоторое преимущество перед бордосской, заключающееся в лучшей прилипаемости к растениям и отсутствием комков, забивающих распылительные устройства.

Отметим также, что медный купорос используют для борьбы с чрезмерным развитием водной растительности в водохранилищах.

Сухая смесь основного сульфата меди(II) $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$ и основных карбонатов меди(II) используется

для протравливания семян и их опыления. Ее получают смешиванием медного купороса и мела при 50—60 °С. Процесс ведут до прекращения выделения пузырьков CO_2. Для опыления используют порошок, получающийся выпариванием раствора досуха. В промышленности этот препарат обозначают буквами АБ.

Для борьбы с вредителями садов и слизнями используют сульфат железа(III) $Fe_2(SO_4)_3$. Его применяют также для уничтожения мхов, лишайников и грибных спор. Этот препарат действует на них уже при концентрации 0,14 %. Однако по своим фунгицидным свойствам сульфат железа(III) примерно в 10 раз слабее, чем медный купорос.

В сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений и с грызунами широко используют соединения мышьяка. Из них наибольшее распространение получил арсенат кальция $Ca_3(AsO_4)_2$. Издавна известен сложный препарат, в состав которого входят медь(II) и мышьяк(III), называемый парижской или швейнфуртской зеленью. Она имеет состав $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ и получается из As_2O_3, Na_2CO_3, $CuSO_4$ и уксусной кислоты. Вначале получают раствор метаарсенита натрия:

$$As_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAsO_2 + CO_2$$

К нему добавляют уксусную кислоту до нейтрализации избытка соды:

$$Na_2CO_3 + 2CH_3COOH = 2CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

К полученному таким образом горячему раствору добавляют медный купорос. Парижская зелень осаждается из раствора в соответствии с уравнением

$$6NaAsO_2 + 2CH_3COONa + 4CuSO_4 = \\ = 3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2 + 4Na_2SO_4$$

Для протравливания корней рассады капусты против возбудителя килы используют каломель Hg_2Cl_2. В настоящее время в качестве протравы семян злаковых культур широко применяют ртутьорганические соединения общей формулы RHgX, где R — алкил или арил и X — остаток органической или минеральной кислоты (например, $C_6H_5HgOCOCH_3$). Нормы расхода ртутьсодержащих фунгицидов небольшие — около 5 г ртути на 1 га. К сожалению, большинство ртутных препаратов токсичны для человека, млекопитающих и птиц. Поэтому их стремятся исключить из употребления. В настоящее

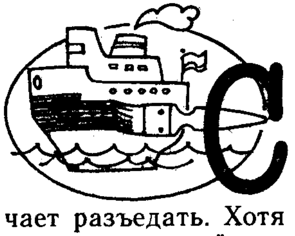
время синтезировано довольно много органических соединений с весьма ценными фунгицидными свойствами.

Существуют химические вещества, стимулирующие кущение растений. Их действие основано на подавлении роста верхушечных почек, в результате чего рост растений направляется по боковым отросткам. В качестве таких стимуляторов нашли применение органические спирты с прямой цепью — главным образом октиловый и дециловый спирты.

Существуют химические соединения, при опрыскивании раствором которых растений происходит усыхание листьев и их опадение. Такие соединения называют дефолиантами (от лат. слова фолиум — лист). Дефолианты применяют для предуборочного удаления листьев с растений для облегчения механизированной уборки урожая (например, хлопчатника). Наиболее распространенными дефолиантами являются хлорат магния $Mg(ClO_3)_2$ и цианамид кальция $CaCN_2$. Напомним, что при внесении в почву цианамид кальция играет роль азотного удобрения.

Для борьбы с личинками малярийного комара применяют препарат «Армаль». Его получают обработкой раствора мышьяковистой кислоты известью-пушонкой в смеси с инертным наполнителем — тальком, глиной или мелом. К этой смеси затем добавляют медный купорос и отфильтровывают в виде пасты. К высушенному и размолотому препарату добавляют гидрофобное органическое вещество (3 % асидол или древесное крезотовое масло). Последнее позволяет зернам препарата удерживаться на поверхности воды и оказывать губительное действие на личинки.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ



Слово коррозия происходит от латинского corrodere, что означает разъедать. Хотя коррозию чаще всего связывают с металлами, но ей подвергаются также камни, пластмассы

и другие полимерные материалы и дерево. Например, в настоящее время мы являемся свидетелями большого беспокойства широких слоев людей в связи с тем, что от кислотных дождей катастрофически страдают памятники (здания и скульптуры), выполненные из известняка или мрамора.

Таким образом, коррозией называют самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под химическим воздействием окружающей среды. Процессы физического разрушения к коррозии не относят, хотя часто они наносят неменьший вред памятникам культуры. Их называют истиранием, износом, эрозией.

Металлы составляют одну из основ цивилизации на планете Земля. Среди них как конструкционный материал явно выделяется железо. Объем промышленного производства железа примерно в 20 раз больше, чем объем производства всех остальных металлов, вместе взятых. Широкое внедрение железа в промышленное строительство и транспорт произошло на рубеже XVIII—XIX вв. В это время появился первый чугунный мост, спущено на воду первое судно, корпус которого был изготовлен из стали, созданы первые железные дороги. Однако начало практического использования человеком железа относят к IX в. до н. э. Именно в этот период человечество из бронзового века перешло в век железный. Тем не менее история свидетельствует о том, что изделия из железа были известны в Хеттском царстве (государство Малой Азии), а его расцвет относят к XIV—XIII вв. до н. э.

В природе, хотя и очень редко, но встречается самородное железо. Его происхождение считают метеоритным, т. е. космическим, а не земным. Поэтому первые изделия из железа (они изготавливались из самородков) ценились очень высоко — гораздо выше, чем из серебра и даже золота.

Несмотря на широкое внедрение в нашу сегодняшнюю жизнь полимерных материалов, стекла, керамики, основным конструкционным материалом продолжает оставаться железо и сплавы на его основе. С изделиями из железа мы на каждом шагу встречаемся в быту и знаем, как много хлопот доставляют его ржавление и сама ржавчина. Ржавлением называют только коррозию железа и его сплавов. Другие металлы корродируют, но не ржавеют. Хотя корродируют практически все металлы, в повседневной жизни человек чаще всего сталкивается с коррозией железа.

Строгие расчеты показывают, что большинство металлов имеет склонность к коррозии. Поэтому удивительно не то, что металлы корродируют, а то, что изделия из них могут существовать длительное время. Скорость, с которой протекает коррозия, не поддается теоретическому вычислению. Как правило, она определяется опытным путем. Скорость прежде всего зависит от характера образующихся продуктов коррозии и прочности их сцепления с металлом.

Сущность процессов коррозии. Коррозия металлов чаще всего сводится к их окислению и превращению в оксиды. В частности, коррозия железа может быть описана упрощенным уравнением

$$4Fe + 3O_2 + 2H_2O = 2Fe_2O_3 \cdot H_2O$$

Гидратированный оксид железа $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ и является тем, что люди называют ржавчиной. Это рыхлый порошок светло-коричневого цвета. Многие металлы при коррозии покрываются плотной, хорошо скрепленной с металлами оксидной пленкой, которая не позволяет кислороду воздуха и воде проникнуть в более глубокие слои и потому предохраняет металл от дальнейшего окисления. Например, алюминий — очень активный металл и теоретически с водой должен был бы взаимодействовать в соответствии с уравнением

$$2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2$$

Однако его поверхность покрывается плотной пленкой оксида Al_2O_3, которая защищает металл от воздействия воды и кислорода. По этой причине вода в алюминиевом чайнике при нагревании кипит, но не действует на металл и потому чайник служит довольно долгое время. Однако в воздухе часто содержатся оксиды серы, азота, углерода и другие, а в воде — растворенные газы и соли. Поэтому процесс коррозии и его продукты часто не столь простые. Например, бронзовые статуи, корродируя, покрываются слоем зеленой патины, состав которой отвечает основному сульфату меди(II) $(CuOH)_2SO_4$. Следует отметить, что по недоразумению патину долго считали основным карбонатом меди(II).

Коррозия металлов бывает сплошной и местной. Сплошная коррозия не представляет особой опасности для конструкций и аппаратов особенно в тех случаях,

когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм. Ее последствия могут быть сравнительно легко учтены. Значительно опаснее местная коррозия, хотя потери металла здесь могут быть и небольшими. Один из наиболее опасных видов местной коррозии — это точечная. Она заключается в образовании сквозных поражений, т. е. в образовании точечных полостей — так называемых питтингов. Местной коррозии благоприятствуют морская вода, растворы солей, в частности галогенидных (хлорид натрия, магния и др.). Опасность местной коррозии состоит в том, что, снижая прочность отдельных участков, она резко уменьшает надежность конструкций, сооружений, аппаратов.

Особенно большие неприятности связаны с хлоридом натрия (в некоторых странах используют отход производства — хлорид кальция), разбрасываемым в зимнее время на дорогах и тротуарах для удаления снега и льда. В присутствии солей они плавятся и образующиеся растворы стекают в канализационные трубопроводы. Соли и особенно хлориды являются активаторами коррозии и приводят к ускоренному разрушению металлов, в частности транспортных средств и подземных коммуникаций. Подсчитано, что только в США применение для этой цели солей приводит к потерям на сумму 2 млрд. долларов в год в связи с коррозией двигателей и 0,5 млрд. на дополнительный ремонт дорог, подземных магистралей и мостов. Для работников коммунального хозяйства городов привлекательность хлорида натрия заключается в его дешевизне. К сожалению, пока не известно другое дешевое и эффективное средство. В настоящее время выход лишь один — вовремя убирать снег и вывозить его на свалки. Экономически он более чем оправдан.

По своей сущности коррозию делят на химическую и электрохимическую. Ржавление железа или покрытие патиной бронзы — химическая коррозия. Если эти процессы происходят на открытом воздухе в комнатных и особенно в природных условиях, то такую коррозию часто называют атмосферной. В промышленном производстве металлы нередко нагреваются до высоких температур и в таких условиях химическая коррозия ускоряется. Многие знают, что при прокатке раскаленных кусков металла образуется окалина. Это типичный продукт химической коррозии. Окалина получается и при простой разливке на воздухе расплавленного металла в изложницы.

Установлено, что коррозии железа способствует наличие в нем серы. Современных людей поражает устойчивость к коррозии некоторых античных предметов, изготовленных из железа. Одной из причин этого является низкое содержание в нем серы. Обычно в железо она попадает из каменного угля при доменной выплавке из руд. В далеком прошлом для этой цели использовался не каменный, а древесный уголь, который практически не содержит серы. Сера в железе обычно содержится в виде сульфидов FeS и др. В процессе коррозии сульфиды железа разлагаются с выделением сероводорода H_2S, который является катализатором коррозии железа.

Особенно разнообразные процессы химической коррозии встречаются в различных химических производствах. В атмосфере водорода, метана и других углеводородов, оксида углерода(II), сероводорода, хлора, в среде кислот, щелочей, солей, а также в расплавах солей и других веществ протекают специфические реакции с вовлечением материала аппаратов и агрегатов, в которых осуществляется химический процесс. Задача специалистов при конструировании реактора — подобрать металл или сплав, который был бы наиболее устойчив к компонентам химического процесса.

Строго отделить химическую коррозию от электрохимической трудно, а иногда и невозможно. Дело в том, что электрохимическая коррозия часто связана с наличием в металле случайных примесей или специально введенных легирующих добавок.

Многие неопытные химики в разное время были озадачены тем, что иногда реакция

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

описанная во всех учебниках, не идет. Более опытные химики знают, что в такой ситуации в раствор нужно добавить немного сульфата меди(II) (медного купороса). В этом случае на поверхности цинка выделится медь

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$$

и водород начнет бурно выделяться. При объяснении данного явления в 1830 г. швейцарским химиком А. де-ля Ривом была создана первая электрохимическая теория коррозии.

Вскоре после открытия итальянцем Л. Гальвани электрохимического явления его соотечественник А. Воль-

та сконструировал (1800) источник электрического тока (гальванический элемент), что открыло человечеству эру электричества. В одном из вариантов источник состоял из чередующихся медных и цинковых дисков, разделенных пористым материалом, пропитанным раствором соли (вольтов столб). В зависимости от числа дисков получается ток различной силы. При осаждении на поверхности цинка металлической меди получается короткозамкнутый элемент. В нем цинк является анодом, а медь — катодом. Поскольку медь находится в контакте с цинком и оба эти металла окружены раствором электролита, гальванический элемент оказывается «включенным». Цинк в виде иона Zn^{2+} переходит в раствор серной кислоты, а оставшиеся от каждого атома два электрона перетекают на более электроположительный металл — медь:

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

К медному катоду подходят ионы водорода, принимают электроны и превращаются в атомы водорода, а затем и в молекулы водорода:

$$H^+ + e(Cu) = H; \; 2H = H_2$$

Таким образом, потоки движения ионов разделены и при избытке кислоты процесс протекает до тех пор, пока не растворится весь цинк.

Сущность первой электрохимической теории состояла в том, что примеси в металлах создают микрогальванические элементы, в которых происходит перетекание электронов от анодных участков к катодным. Поскольку катодный и анодный процессы разделены на поверхности, то разделены и противоположные потоки ионов, атомов и молекул. Разделенные потоки не мешают друг другу и по этой причине процесс коррозии протекает быстрее, чем в случае отсутствия микрогальванических элементов.

Конечно, в настоящее время теории электрохимической коррозии выглядят гораздо более совершенными. Они основаны на многочисленных экспериментальных фактах и выражены в математической форме. Здесь мы не имеем возможности углубляться в детали.

Коррозия металлов наносит большой экономический вред. Человечество несет огромные материальные потери в результате коррозии трубопроводов, деталей машин, судов, мостов, морских конструкций и технологического оборудования. Коррозия приводит к уменьшению надежности работы оборудования: аппаратов высокого давления, паровых котлов, металлических контейнеров для токсичных и радиоактивных веществ, лопастей и роторов турбин, деталей самолетов и т. д. С учетом возможной коррозии приходится завышать прочность этих изделий, а значит, увеличивать расход металла, что приводит к дополнительным экономическим затратам. Коррозия приводит к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции (утечка нефти, газов, воды), к энергетическим затратам для преодоления дополнительных сопротивлений, вызванных уменьшением проходных сечений трубопроводов из-за отложения ржавчины и других продуктов коррозии. Коррозия также приводит к загрязнению продукции, а значит, и к снижению ее качества. Затраты на возмещение потерь, связанных с коррозией, исчисляются миллиардами рублей в год. Специалисты подсчитали, что в развитых капиталлистических странах стоимость потерь, связанных с коррозией, составляет 3—4 % валового национального дохода.

За долгий период интенсивной работы металлургической промышленности выплавлено огромное количество металла и переведено в изделия. Этот металл постоянно корродирует. Сложилась такая ситуация, что потери металла от коррозии в мире уже составляют около 30 % от его годового производства. Считается, что 10 % прокорродировавшего металла теряется (в основном в виде ржавчины) безвозвратно. Возможно, в будущем установится баланс, при котором от коррозии будет теряться примерно столько же металла, сколько его будет выплавляться вновь. Из всего сказанного следует, что важнейшей проблемой является изыскание новых и совершенствование старых способов защиты от коррозии.

Способы защиты от коррозии. Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами и прежде всего легкоплавким оловом (лужением). В трудах древнегреческого историка Геродота (V в. до н. э.) уже имеется упоминание о применении олова для защиты железа от коррозии.

Задачей химиков было и остается выяснение сущности явлений коррозии, разработка мер, препятствующих или замедляющих ее протекание. Коррозия металлов осуществляется в соответствии с законами природы и потому

ее нельзя полностью устранить, а можно лишь замедлить.

Имеется способ уменьшения коррозии металлов, который строго нельзя отнести к защите, — это легирование металлов, т. е. получение сплавов. Например, в настоящее время создано большое число нержавеющих сталей путем присадок к железу никеля, хрома, кобальта и др. Такие стали, действительно, не покрываются ржавчиной, но их поверхностная коррозия хотя и с малой скоростью, но имеет место. Оказалось, что при добавлении легирующих добавок коррозионная стойкость меняется скачкообразно. Установлено правило (правило Таммана), согласно которому резкое повышение устойчивости к коррозии железа наблюдается при введении легирующей добавки в количестве $^1/_8$ атомной доли, т. е. один атом легирующей добавки приходится на восемь атомов железа. Считается, что при таком соотношении атомов происходит их упорядоченное расположение в кристаллической решетке твердого раствора, что и затрудняет коррозию.

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность защитных пленок: лака, краски, эмали, других металлов. Лакокрасочные покрытия наиболее доступны для широкого круга людей. Лаки и краски обладают низкой газо- и паропроницаемостью, водоотталкивающими свойствами и поэтому препятствуют доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов. Покрытие поверхности металла лакокрасочным слоем не исключает коррозию, а служит для нее лишь преградой, а значит, лишь тормозит коррозию. Поэтому важное значение имеет качество покрытия — толщина слоя, сплошность (пористость), равномерность, проницаемость, способность набухать в воде, прочность сцепления (адгезия). Качество покрытия зависит от тщательности подготовки поверхности и способа нанесения защитного слоя. Окалина и ржавчина должны быть удалены с поверхности покрываемого металла. В противном случае они будут препятствовать хорошей адгезии покрытия с поверхностью металла. Низкое качество покрытия нередко связано с повышенной пористостью. Часто она возникает в процессе формирования защитного слоя в результате испарения растворителя и удаления продуктов отверждения и деструкции (при старении пленки). Поэтому обычно рекомендуют наносить не один толстый слой, а несколько тонких слоев покрытия. Во многих случаях увеличение толщины

покрытия приводит к ослаблению адгезии защитного слоя с металлом. Большой вред наносят воздушные полости, пузыри. Они образуются при низком качестве выполнения операции нанесения покрытия.

Для снижения смачиваемости водой лакокрасочные покрытия иногда, в свою очередь, защищают восковыми составами или кремнийорганическими соединениями. Лаки и краски наиболее эффективны для защиты от атмосферной коррозии. В большинстве случаев они непригодны для защиты подземных сооружений и конструкций, так как трудно предупредить механические повреждения защитных слоев при контакте с грунтом. Опыт показывает, что срок службы лакокрасочных покрытий в этих условиях невелик. Намного практичнее оказалось применять толстослойные покрытия из каменноугольной смолы (битума).

В некоторых случаях пигменты красок выполняют также роль ингибиторов коррозии. К числу таких пигментов относятся хроматы стронция, свинца и цинка ($SrCrO_4$, $PbCrO_4$, $ZnCrO_4$).

Часто под лакокрасочный слой наносят слой грунтовки. Пигменты, входящие в ее состав, также должны обладать ингибиторными свойствами. Проходя через слой грунтовки, вода растворяет некоторое количество пигмента и становится менее коррозионноактивной. Среди пигментов, рекомендуемых для грунтов, наиболее эффективным признан свинцовый сурик Pb_3O_4.

Вместо грунтовки иногда проводят фосфатирование поверхности металла. Для этого на чистую поверхность кистью или напылителем наносят растворы ортофосфатов железа(III), марганца(II) или цинка(II), содержащих и саму ортофосфорную кислоту H_3PO_4. В нашей стране для этой цели применяют 3 %-ный раствор смеси кислых солей $Fe(H_2PO_4)_3$ и $Mn(H_2PO_4)_2$ с добавками KNO_3 или $Cu(NO_3)_2$ в качестве ускорителей. В заводских условиях фосфатирование ведут при 97—99 °C в течение 30—90 мин. В образование фосфатного покрытия вносят вклад металл, растворяющийся в фосфатирующейся смеси, и оставшиеся на его поверхности оксиды.

Для фосфатирования поверхности стальных изделий разработано несколько различных препаратов. Большинство из них состоит из смесей фосфатов марганца и железа. Возможно, наиболее распространенным препаратом является «мажеф» — смесь дигидрофосфатов марганца $Mn(H_2PO_4)_2$, железа $Fe(H_2PO_4)_2$ и свободной фосфорной

кислоты. Название препарата состоит из первых букв компонентов смеси. По внешнему виду мажеф — это мелкокристаллический порошок белого цвета с соотношением между марганцем и железом от 10:1 до 15:1. Он состоит из 46—52 % P_2O_5; не менее 14 % Mn; 0,3—3,0 % Fe. При фосфатировании мажефом стальное изделие помещается в его раствор, нагретый примерно до 100 °С. В растворе происходит растворение с поверхности железа с выделением водорода, а на поверхности образуется плотный, прочный и малорастворимый в воде защитный слой фосфатов марганца и железа серо-черного цвета. При достижении толщины слоя определенной величины дальнейшее растворение железа прекращается. Пленка фосфатов защищает поверхность изделия от атмосферных осадков, но мало эффективна от растворов солей и даже слабых растворов кислот. Таким образом, фосфатная пленка может служить лишь грунтом для последующего нанесения органических защитных и декоративных покрытий — лаков, красок, смол. Процесс фосфатирования длится 40—60 мин. Для ускорения фосфатирования в раствор вводят 50—70 г/л нитрата цинка. В этом случае время фосфатирования сокращается в 10—12 раз.

В производственных условиях используют также электрохимический способ — обработку изделий переменным током в растворе фосфата цинка при плотностях тока 4 А/дм^2 и напряжении 20 В и при температуре 60—70 °С. Фосфатные покрытия представляют собой сетку плотносцепленных с поверхностью фосфатов металлов. Сами по себе фосфатные покрытия не обеспечивают надежной коррозионной защиты. Преимущественно их используют как основу под окраску, обеспечивающую хорошее сцепление краски с металлом. Кроме того, фосфатный слой уменьшает коррозионные разрушения при образовании царапин или других дефектов.

Для защиты металлов от коррозии используют стекловидные и фарфоровые эмали — силикатные покрытия, коэффициент теплового расширения которых должен быть близок к таковому для покрываемых металлов. Эмалирование осуществляют нанесением на поверхность изделий водной суспензии или сухим напудриванием. Вначале на очищенную поверхность наносят грунтовочный слой и обжигают его в печи. Далее наносят слой покровной эмали и обжиг повторяют. Наиболее распространены стекловидные эмали — прозрачные или заглушенные. Их компонентами являются SiO_2 (основная масса), B_2O_3, Na_2O, PbO. Кроме того, вводят вспомогательные материалы: окислители органических примесей, оксиды, способствующие сцеплению эмали с эмалируемой поверхностью, глушители, красители. Эмалирующий материал получают сплавлением исходных компонентов, измельчением в порошок и добавлением 6—10 % глины. Эмалевые покрытия в основном наносят на сталь, а также на чугун, медь, латунь и алюминий.

Эмали обладают высокими защитными свойствами, которые обусловлены их непроницаемостью для воды и воздуха (газов) даже при длительном контакте. Их важным качеством является высокая стойкость при повышенных температурах. К основным недостаткам эмалевых покрытий относят чувствительность к механическим и термическим ударам. При длительной эксплуатации на поверхности эмалевых покрытий может появиться сетка трещин, которая обеспечивает доступ влаги и воздуха к металлу вследствие чего и начинается коррозия.

Для защиты чугунных и стальных водяных труб от коррозии используют цементные покрытия. Поскольку коэффициенты теплового расширения портландцемента и стали близки, а стоимость цемента невысокая, то он довольно широко применяется для этих целей. Недостаток портландцементных покрытий тот же, что и эмалевых, — высокая чувствительность к механическим ударам.

Широко распространенным способом защиты металлов от коррозии является покрытие их слоем других металлов. Покрывающие металлы сами корродируют с малой скоростью, так как покрываются плотной оксидной пленкой. Покрывающий слой наносят различными методами: кратковременным погружением в ванну с расплавленным металлом (горячее покрытие), электроосаждением из водных растворов электролитов (гальваническое покрытие), напылением (металлизация), обработкой порошками при повышенной температуре в специальном барабане (диффузионное покрытие), с помощью газофазной реакции, например $3CrCl_2 + 2Fe \xrightarrow{1000\,^\circ C} 2FeCl_3 + 3Cr$ (в сплаве с Fe).

Имеются и другие методы нанесения металлических покрытий, например, разновидностью диффузионного способа защиты металлов является погружение изделий

в расплав хлорида кальция $CaCl_2$, в котором растворены наносимые металлы.

В производстве широко используют химическое нанесение металлических покрытий на изделия. Процесс химического металлирования является каталитическим или автокаталитическим, а катализатором является поверхность изделия. Раствор, используемый для металлизации, содержит соединение наносимого металла и восстановитель. Поскольку катализатором является поверхность изделия, выделение металла и происходит именно на ней, а не в объеме раствора. В автокаталитических процессах катализатором является металл, наносимый на поверхность. В настоящее время разработаны методы химического покрытия металлических изделий никелем, кобальтом, железом, палладием, платиной, медью, золотом, серебром, родием, рутением и некоторыми сплавами на основе этих металлов. В качестве восстановителей используют гипофосфит и боргидрид натрия, формальдегид, гидразин. Естественно, что химическим никелированием можно наносить защитное покрытие не на любой металл. Чаще всего ему подвергают изделия из меди.

Металлические покрытия делят на две группы: коррозионностойкие и протекторные. Например, для покрытия сплавов на основе железа в первую группу входят никель, серебро, медь, свинец, хром. Они более электроположительны по отношению к железу, т. е. в электрохимическом ряду напряжений металлов стоят правее железа. Во вторую группу входят цинк, кадмий, алюминий. По отношению к железу они более электроотрицательны, т. е. в ряду напряжений находятся левее железа.

В повседневной жизни человек чаще всего встречается с покрытиями железа цинком и оловом. Листовое железо, покрытое цинком, называют оцинкованным железом, а покрытое оловом — белой жестью. Первое в больших количествах идет на кровли домов, а из второго изготавливают консервные банки. И то и другое получают главным образом протягиванием листа железа через расплав соответствующего металла. Для большей стойкости водопроводные трубы и арматуру из стали и серого чугуна часто подвергают оцинковыванию также окунанием в расплав данного металла. Это резко повышает срок их службы в холодной воде. Интересно, что в теплой и горячей воде срок службы оцинкованных труб может быть даже меньше, чем неоцинкованных.

Испытания показали, что оцинкованная жесть при толщине покрытия в 0,03 мм, что соответствует 0,036 г/см^2 при покрытии с двух сторон, на крышах домов служит примерно 8 лет. В промышленной атмосфере (в атмосфере больших городов) она же служит всего лишь четыре года. Такое уменьшение срока службы связано с воздействием серной кислоты, содержащейся в воздухе городов.

Покрытия из цинка и олова (так же как и других металлов) защищают железо от коррозии при сохранении сплошности. При нарушении покрывающего слоя (трещины, царапины) коррозия изделия протекает даже более интенсивно, чем без покрытия. Это объясняется «работой» гальванического элемента железо — цинк и железо — олово. Трещины и царапины заполняются влагой и образуются растворы. Поскольку цинк более электроотрицателен, чем железо, то его ионы будут преимущественно переходить в раствор, а остающиеся электроны будут перетекать на более электроположительное железо, делая его катодом (рис. 2). К железу-катоду будут подходить ионы водорода (вода) и разряжаться, принимая электроны. Образующиеся атомы водорода объединяются в молекулу H_2. Таким образом, потоки ионов будут разделены и это облегчает протекание электрохимического процесса. Растворению (коррозии) будет подвергаться цинковое покрытие, а железо до поры до времени будет защищено. Цинк электрохимически защищает железо от коррозии. На этом принципе основан протекторный метод защиты от коррозии металлических конструкций и аппаратов. Английское слово «претект» — означает защищать, предохранять. При протекторной защите к конструкции, к аппарату через проводник электрического тока присоединяется кусок более электроотрицательного металла. Его можно поместить прямо в паровой котел. При наличии влаги,

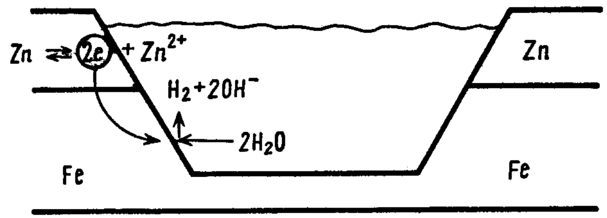


Рис. 2. Схема коррозии оцинкованного железа

а точнее в присутствии электролита начнет действовать гальванический элемент. В нем будет растворяться более электроотрицательный металл, а конструкция или аппарат оказываются катодно защищенными. Защита будет действовать до тех пор, пока полностью не растворится анод — более электроотрицательный металл.

Вероятно, впервые катодную защиту применил знаменитый английский ученый Дэви (1824). Для защиты медной облицовки морских судов он рекомендовал использовать «жертвенные» аноды из железа, которые присоединялись снаружи к корпусу судна. Скорость коррозии медной облицовки в морской воде при этом, действительно, значительно снизилась. Однако вместо одной неприятности появилась другая. Ионы меди Cu^{2+} являются биоцидными (ядовитыми) для микроорганизмов. Поскольку медный корпус оказался защищенным и ионы меди перестали переходить в морскую воду, то корпус оказался беззащитным от микроорганизмов. Они стали поселяться на корпусе судна, что приводило к обрастанию ракушками. В результате скоростные характеристики суднá значительно снизились. Периодическая очистка днища судна от ракушек стоила больших затрат.

С протекторной защитой весьма сходна катодная защита металлов от коррозии. Можно сказать, что катодная защита является модификацией протекторной защиты. В данном случае конструкция или корпус корабля присоединяются к катоду источника постоянного тока и тем самым защищаются от растворения.

При наличии дефектов на белой жести процесс коррозии существенно иной, чем оцинкованного железа. Поскольку олово электроположительнее железа, то растворению подвергается железо, а катодом становится олово (рис. 3). В результате при коррозии слой олова сохраняется, а под ним активно корродирует железо.

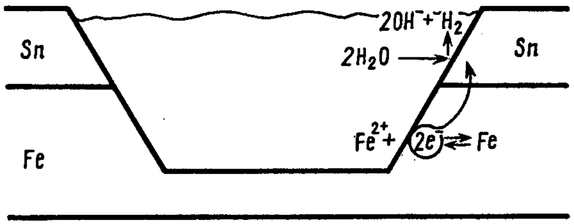


Рис. 3. Схема коррозии белой жести

Считают, что нанесение олова на поверхность металлов (лужение) было освоено уже в бронзовом веке. Этому способствовала низкая температура плавления олова. В прошлом особенно часто проводили лужение медной и латунной посуды: тазов, котлов, кувшинов, самоваров и др. Продукты коррозии олова безвредны для человека, поэтому луженая посуда широко применялась в быту. В XV в. во многих странах Европы (Германии, Австрии, Голландии, Англии и Франции) широко использовалась столовая посуда, изготовленная из олова. Имеются сведения, что в рудных горах Богемии оловянные ложки, чашки, кувшины, тарелки начали изготавливать уже в XII в.

Луженое железо до сих пор в больших количествах идет на изготовление тары для хранения пищевых продуктов (консервные банки). Однако в последние годы для этой цели все шире применяется алюминиевая фольга. Посуда из цинка и оцинкованного железа не рекомендуется для хранения пищевых продуктов. Несмотря на то, что металлический цинк покрыт плотной оксидной пленкой, он все же подвергается растворению. Хотя соединения цинка относительно мало ядовиты, в больших количествах они могут оказать вредное действие.

Говоря о металлической таре, уместно отметить, что патент на способ сохранения пищевых продуктов в жестяных банках был выдан парижскому повару Н. Ф. Апперу в 1810 г. Он запаивал продукты в банках из белой жести, а затем нагревал в кипящей соленой воде.

Современная техника включает детали и конструкции из различных металлов и сплавов. Если они находятся в контакте и попадают в раствор электролитов (морская вода, растворы любых солей, кислот и щелочей), то может образоваться гальванический элемент. Более электроотрицательный металл становится анодом, а более электроположительный — катодом. Генерирование тока будет сопровождаться растворением (коррозией) более электроотрицательного металла. Чем больше разность электрохимических потенциалов контактирующих металлов, тем больше скорость коррозии. Почти все книги, особенно популярные, по коррозии металлов описывают случай, произошедший в 20-х годах текущего столетия в США. Один из американских миллионеров, не жалея денег, решил построить самую шикарную яхту. Ее днище было обшито дорогим монель металлом (сплав 70 % никеля и 30 % меди), а киль, форштевень и раму руля

изготовили из стали. В морской воде в подводной части яхты образовался гальванический элемент с катодом из монель металла, а анодом из стали. Он настолько энергично работал, что яхта еще до завершения отделочных работ вышла из строя, ни разу не побывав в море. Интересно, что яхте было дано имя «Зов моря».

Иногда зубные коронки, изготовленные из различных металлов (золота и стали) и близко расположенные друг к другу, доставляют их носителям неприятнейшие болевые ощущения. Поскольку слюна является электролитом, эти коронки образуют гальванический элемент. Электрический ток протекает по десне и вызывает зубную боль.

Пассивация металлов. Каждый школьник знает, что серная кислота взаимодействует с железом в соответствии с уравнением

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

Несколько иначе идет реакция железа с HNO_3:

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Вероятно, многие обратили внимание на то, что серную и азотную кислоты перевозят по железной дороге в стальных цистернах. Об этом свидетельствуют надписи, например «Осторожно, серная кислота». Как это согласуется с теми знаниями, которые отражены в школьных учебниках? Все дело в том, что по железной дороге перевозят не разбавленные, а концентрированные кислоты. Зачем же перевозить воду? Разбавить кислоту можно и на месте потребления.

Оказывается, что в отличие от разбавленных концентрированная серная, так же как и концентрированная азотная кислоты, не взаимодействует с железом. Правильнее сказать, что кратковременное взаимодействие происходит, но оно быстро прекращается. Специалисты говорят, что в крепких растворах этих кислот железо пассивируется. Еще в 1836 г. знаменитый английский химик М. Фарадей высказал предположение, что причиной пассивации является образование на поверхности металла плотной оксидной пленки. В свое время на это предположение не обратили должного внимания. Лишь через 100 лет эти взгляды возродил и развил известный русский ученый В. А. Кистяковский. После него этот взгляд на пассивацию оформился в виде теории. Согласно ей при пассивации на поверхности металла образуется сплошная и плотная оксидная (реже хлоридная, сульфатная, фосфатная) пленка толщиной в несколько

десятков нанометров. Например, на поверхности железа образуется оксидная пленка нестехиометрического состава Fe_8O_{11}, Fe_3O_4.

Имеется и другой взгляд на причину пассивации металлов, согласно которому она обусловлена слоем адсорбированного кислорода или какого-либо другого окислителя. Считают, что при адсорбции происходит насыщение валентности поверхностных атомов металла, что и приводит к снижению его химической активности.

Первая теория наиболее распространена, хотя не исключено, что в разных случаях процессы пассивации согласуются то с одной, а то с другой теорией.

Металлы можно перевести в пассивное состояние не только под действием окислителей, но и электрохимически, подав на них положительный потенциал.

Способность металлов пассивироваться широко используют для их защиты от коррозии. Например, известно, что хранение лезвий безопасных бритв в растворах солей хромовых кислот позволяет дольше сохранять их острыми. В ином случае под действием влажного воздуха железо, особенно на острие лезвия, окисляется и покрывается рыхлым слоем ржавчины.

Пассивируя металл, т. е. создавая оксидные или солевые пленки, можно проводить окраску или тонирование металлов. Толщина таких пленок соизмерима с длиной волны видимого света, поэтому цвет тонированной поверхности зависит от толщины покрытия и цвета металла. Для химического оксидирования с целью окраски широко используют персульфатный раствор, а для электрохимического — изделие делают анодом. В последнем случае говорят, что окрашивание проводят путем анодирования. Тонированию чаще всего подвергают изделия из меди и ее сплавов, а также из алюминия, олова, никеля.

Тонирование может также обусловливаться сульфидной пленкой. Приводим распространенный состав тонирующего раствора: $CuSO_4$ (10—12 г/л), $Pb(NO_3)_2$ (10—12 г/л), $Na_2S_2O_3$ (100—180 г/л), сегнетова соль (15—20 г/л). Тонирование изделий при комнатной температуре в этом растворе позволяет получить следующую цветовую гамму: желтый (5 мин), коричневый (7 мин), красный (10 мин), фиолетовый (13 мин), синий (17 мин), зеленый (20 мин). Электрохимический метод тонирования отличается более широкой цветовой гаммой и лучшей воспроизводимостью цветов по сравнению с химическим.

Издавна известен процесс воронения и синения сталей. По существу, это термический способ их оксидирования. Его проводят на воздухе при температуре 350—360 °С. Поверхность изделий предварительно покрывают тонким слоем 15—20 %-ного раствора асфальтового лака в бензине и подсушивают на воздухе. Такой же эффект может быть получен при оксидирующей обработке изделий в кипящем растворе щелочи в присутствии нитратов и нитритов щелочных металлов.

К сказанному можно добавить, что оксидирование металлов в промышленных масштабах осуществляют не только для их противокоррозионной защиты и декорировки изделий, но и для придания электроизоляционных свойств поверхностному слою и увеличению коэффициента отражения зеркал. Оксидный слой также используют в качестве грунта под окраску и лакировку.

Ингибиторы коррозии металлов. Применение ингибиторов — один из эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах (в атмосферных, в морской воде, в охлаждающих жидкостях и солевых растворах, в окислительных условиях и т. д.). Ингибиторы — это вещества, способные в малых количествах замедлять протекание химических процессов или останавливать их. Название ингибитор происходит от лат. inhibere, что означает сдерживать, останавливать. Ингибиторы взаимодействуют с промежуточными продуктами реакции или с активными центрами, на которых протекают химические превращения. Они весьма специфичны для каждой группы химических реакций. Коррозия металлов — это лишь один из типов химических реакций, которые поддаются действию ингибиторов. По современным представлениям защитное действие ингибиторов связано с их адсорбцией на поверхности металлов и торможением анодных и катодных процессов.

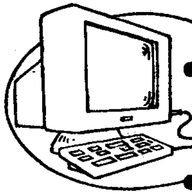
Первые ингибиторы были найдены случайно, опытным путем, и часто становились клановым секретом. Известно, что дамасские мастера для снятия окалины и ржавчины пользовались растворами серной кислоты с добавками пивных дрожжей, муки, крахмала. Эти примеси были одними из первых ингибиторов. Они не позволяли кислоте действовать на оружейный металл, в результате чего растворялись лишь окалина и ржавчина.

Ингибиторами, не зная того, давно пользовались и на Руси. Уральские оружейники для борьбы с ржавчиной готовили «травильные супы» — растворы серной кислоты, в которые добавлялись мучные отруби. Одним из наиболее простых ингибиторов атмосферной коррозии металлов является нитрит натрия $NaNO_2$. Его используют в виде концентрированных водных растворов, а также растворов, загущенных глицерином, оксиэтилцеллюлозой или карбоксиметилцеллюлозой. Нитрит натрия используют для консервирования изделий из стали и чугуна. Для первой применяют 25 %-ные водные растворы, а для второго — 40 %-ные. После обработки (обычно окунанием в растворы) изделия заворачивают в парафиновую бумагу. Лучшим действием обладают загущенные растворы. Срок хранения изделий, обработанных загущенными растворами, увеличивается в 3—4 раза по сравнению с водными растворами.

По данным 1980 г., число известных науке ингибиторов коррозии превысило 5 тыс. Считают, что 1 т ингибитора дает в народном хозяйстве экономию около 5000 руб.

Работа по борьбе с коррозией имеет важнейшее народнохозяйственное значение. Это весьма благодатная область для приложения сил и способностей.

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ



К благородным металлам обычно относят золото, серебро и платину. Однако их список этими металлами далеко не исчерпывается. В науке и технике в их число также включают спутники платины — платиновые металлы: палладий, рутений, родий, осмий и иридий.

Благородные металлы характеризуются малой химической активностью, коррозионной устойчивостью к атмосферным воздействиям и минеральным кислотам. Изделия из благородных металлов обладают красивым внешним видом (благородством).

Золото было одним из первых металлов, известных человеку с древних времен. В природе в чистом виде

золото почти не встречается, но не редки случаи самородного золота, в котором в качестве примеси содержатся медь (до 20 %), палладий (от 5 до 11 %), висмут (до 4 %). В большинстве случаев оно содержит в виде примеси серебро (от 4 до 15 %). Встречается самостоятельный минерал — электрум, состоящий из золота и серебра, содержание последнего в котором обычно достигает 30 %, а иногда 40 и даже 50 %.

Красивый цвет и блеск золота, его высокая устойчивость к атмосферным воздействиям были давно оценены человеком. Важно то, что различные виды самородного золота характеризуются довольно высокой мягкостью, хорошей ковкостью и тягучестью. Эти качества позволили даже при низком уровне развития техники обрабатывать золото и изготавливать из него украшения и бытовые предметы. Важнейшие технические качества металлического золота стали известны много позже.

Самородное золото делят на шлиховое и тонкое. Шлиховое получают при промывании золотоносных песков в ковшах, лотках или других приспособлениях. Шлиховое золото — относительно крупные частички. Тонкое золото таким способом не выделяется. Раньше его извлекали амальгамированием. Этот способ основан на том, что металлическая ртуть хорошо растворяет металлическое золото с образованием сплава — амальгамы. Далее ртуть отгоняется при нагревании, а золото остается в остатке. В настоящее время промышленным способом извлечения тонкого золота является цианирование. Данный процесс основан на способности золота в присутствии водного раствора цианида калия окисляться кислородом воздуха. Химическое уравнение этого процесса записывают следующим образом:

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

Далее комплексные анионы $[Au(CN)_2]^-$ концентрируются на ионообменной смоле, а после удаления со смолы золото восстанавливается цинком в соответствии с уравнением

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn = 2Au + [Zn(CN)_4]^{2-}$$

По свидетельству древних рукописей для извлечения тонкого золота из быстротекущих горных рек использовались шкуры животных. Шерстяной покров овечьей шкуры, состриженный сплошным пластом, называли руно. Такую шкуру закрепляли на дне реки и песчинки

золота застревали в шерсти. В богатых золотоносных водах шкура собирала так много золота, что воспринималась как золотая. О золотом руне повествуют многие мифы Древней Греции.

Многие слышали или читали, что образования самородного золота иногда бывают массой в несколько килограммов. Небезынтересно знать, что самый большой самородок, который был найден в мире, имел массу 112 кг. Самый большой из найденных на территории нашей страны самородков составлял 36 кг. Он был найден в 1842 г. на Миасских приисках (Урал).

Известно самородное золото, которое покрыто пленкой оксидов железа или марганца. Его называют «золотом в рубашке». По внешнему виду в нем трудно распознать золото. Указанием на него служит лишь высокая плотность, а значит, и бóльшая масса.

Кроме самородного, в природе золото встречается в виде химических соединений, включенных в полиметаллические руды. Из таких источников золото получают при комплексной переработке сырья.

Цвет и оттенки золота зависят от примесей других металлов. Медь и серебро придают ему оттенки от бледно-желтого до яркого желто-красного. Сплав 78 % золота и 22 % алюминия имеет рубиново-красный цвет. Менее известно, что его цвет зависит от толщины листа и агрегатного состояния. Очень тонкий лист на просвет имеет зеленый цвет. Такого же цвета и расплавленное золото, а его пары — зеленовато-желтого цвета. В высокодисперсном (крайне измельченном) состоянии золото обычно рубинового или темно-фиолетового цвета.

Алхимики были убеждены, что каждый металл в земных недрах зарождается и накапливается под влиянием определенной планеты. Золото они связывали с Солнцем, а серебро — с Луной. Современные специалисты утверждают, что самородное серебро встречается реже, чем золото. Зато оно встречается в природе в довольно высокой степени чистоты. Кроме чистого серебра известны минералы, в которых к серебру примешаны золото (до 10 % и выше), медь, висмут, сурьма, ртуть. Самый большой в мире самородок серебра весил 13,5 т. Основная масса серебра добывается не в самородном виде, а в качестве побочного продукта при переработке свинцово-цинковых и медных руд.

Серебро, так же как и золото, — довольно мягкий и пластичный металл. Оно легко поддается механической

обработке, что позволяет изготавливать различные изделия. Серебро издавна использовалось для изготовления посуды, столовых приборов и предметов украшения. В далекое прошлое ушли ямщики и повозки с колокольчиками под дугой. О них мы узнаем лишь из книг. Колокольчики же могли кое-где сохраниться. Говорят, что наилучшим и несравненным звучанием обладали серебряные колокольчики. При отливке больших колоколов для лучшего звучания мастера вводили в бронзу серебро. Наверное, в этом был свой резон.

В настоящее время много серебра расходуется на производство технических и бытовых зеркал. При их изготовлении стекло обезжиривается, промывается, а затем обрабатывается раствором хлорида олова(II) $SnCl_2$. После этого стекло обливают раствором нитрата серебра $AgNO_3$ с сахаром. Сахар восстанавливает соль серебра до металла и он ровным и плотным слоем ложится на поверхность стекла. Хлорид олова(II) играет роль активатора процесса восстановления и способствует образованию качественного слоя серебра. Для предотвращения потускнения серебряного покрытия в технических зеркалах его защищают слоем химического элемента индия. Не сказываясь на отражательной способности зеркал, индий позволяет продлевать срок их службы. Прототипом современных стеклянных зеркал, с пленкой металлического серебра, были отполированные металлические пластинки из олова, бронзы, серебра, золота. Их существенным недостатком было потускнение во времени. Однако наилучшим из перечисленных металлов было серебро. Оно относительно дешево, устойчиво к атмосферным воздействиям, характеризуется высокой отражательной способностью и не дает оттенков. К сожалению, в настоящее время такие зеркала являются редкостью даже для музеев.

В огромных количествах серебро расходуется для производства фото- и киноматериалов. Несмотря на настойчивые попытки замены серебра в данных материалах на другие металлы или вещества, проблема пока остается нерешенной.

О бактерицидных свойствах серебра уже было написано (в разделе «Вода»). Не зная того, но используя столовую посуду и столовые приборы из серебра, человек издавна защищал свой организм от болезнетворных бактерий. Считают, что бактерицидными свойствами обладает и золото. Старые медицинские рецепты

рекомендовали привязывать как золотые, так и серебряные монеты к гноящимся ранам.

Экспериментально установлено повышенное содержание серебра в мозгу человека, в железах внутренней секреции, печени, почках, костях. Суточный рацион человека должен содержать примерно 0,88 мг серебра. Оно избирательно накапливается некоторыми растениями, например огурцами, капустой. В медицине давно хорошо себя зарекомендовали некоторые серебряные препараты. Один из них — нитрат серебра (ляпис). В виде карандаша или водного раствора его применяют для прижигания бородавок, грануляций и т. п. В качестве антисептических средств (для промывания гнойных ран, мочевого пузыря, глаз) используют водные растворы коллоидного серебра. Существуют бактерицидные бумажки, пропитанные нитратом $AgNO_3$ или хлоридом серебра $AgCl$. Их смачивают водой и накладывают на небольшие раны, ссадины, ожоги.

Соединения серебра, в частности нитрат серебра, легко восстанавливаются с образованием металлического серебра. В качестве восстановителя может выступать кожный покров. Поэтому, попав на кожу, растворы солей серебра оставляют черные пятна. Раньше водные растворы нитрата серебра использовали для маркировки изделий из тканей, поскольку на смоченных этим раствором местах появлялись черные знаки. Ввиду дефицитности серебра теперь для этих целей используют красители. Интересно, что, восстанавливаясь на коже, соединения золота оставляют пятна фиолетового цвета.

Серебро — довольно стойкий к атмосферным воздействиям металл. И тем не менее опыт показывает, что даже в изолированных условиях музейного хранения достаточно нескольких месяцев, чтобы поверхность серебра потеряла первоначальный блеск и приобрела свинцово-серый цвет. Химический анализ показывает, что на поверхности серебра образуются налеты хлорида и сульфида серебра, причем процесс протекает с повышенной скоростью в присутствии влаги.

Влажный воздух, содержащий следы хлоридных солей ($NaCl$, KCl, NH_4Cl), попадая на поверхность серебра, приводит к химическому взаимодействию, которое можно свести к реакции

$$4Ag + 4NaCl + O_2 + 2H_2O = 4AgCl + 4NaOH$$

В результате подобных процессов образуется продукт,

соответствующий по составу «роговому серебру» — AgCl. Цвет рогового серебра на серебряных предметах изменяется от коричневого оттенка до свинцово-серого, имеет слабый жирный блеск и воскообразный вид. Иногда цвет рогового серебра может иметь фиолетовый оттенок.

Потемнение серебряных изделий обычно приписывают действию сероводорода. Действительно, влажный сероводород действует на серебро, вызывая побурение и почернение металла вследствие образования сульфида серебра Ag_2S. Серебро чернеет также в соприкосновении с различными веществами, содержащими серу: яичным белком, шерстью, резиной и прочими. Причина та же — в конечном счете образование сульфида серебра.

Под влиянием незначительных концентраций серы и хлоридов, действующих в течение длительного времени, поверхность серебряных предметов приобретает красивый серо-стальной цвет так называемого старого серебра. Однако плохая вентиляция музейных помещений, повышенная влажность и большие потоки посетителей приводят к интенсификации процессов коррозии. Взаимодействие идет до тех пор, пока поверхность полностью не лишается блеска вследствие образования поверхностной смеси хлоридов и сульфидов серебра с примесью вкраплений металлического серебра, образующегося в результате восстановления продуктов коррозии. Если процесс не приостановить тем или иным способом, то предмет может быть полностью разрушен.

На некоторых старинных столовых приборах по-немецки имеется надпись нейзильбер, что по-русски означает новое серебро. В настоящее время такой сплав чаще называют мельхиором. Слово мельхиор немецкое (melchior). Оно является искаженным французским словом maillechort. Последнее происходит от имен двух французских ученых Maillot и Chorier — изобретателей этого сплава. Мельхиор не содержит серебра, а является сплавом, основой которого служит медь. Чаще всего он имеет следующий состав: 40—65 % меди, 10—30 % никеля и 15—30 % цинка.

Мельхиор обладает высокой стойкостью против коррозии как на воздухе, так и воде. Он хорошо обрабатывается и полируется. Применяют его в морском судостроении, а также для изготовления духовых музыкальных инструментов. Широкому кругу людей мельхиор больше известен в виде столовой посуды. В ряде стран из этого сплава чеканят разменную монету.

Самородная платина, так же как золото и серебро, была известна человеку с незапамятных времен. Она также характеризуется мягкостью и пластичностью, хорошо поддается механической обработке, но имеет очень высокую температуру плавления (1769 °С). Последнее обстоятельство долго было большим препятствием на пути переработки платины в изделия.

Богатые месторождения самородной платины уже много веков назад были известны в Южной Америке (на территории нынешней Колумбии) и в Африке (на территории нынешней Эфиопии). Интересно, что мастера этих районов умели изготавливать изделия из платины, но затем секреты этого производства были утеряны. Они были вновь открыты лишь в середине XIX столетия нашими соотечественниками П. Г. Соболевским и В. В. Любарским.

В Европе информация о платине и ее описание по впечатлениям путешествия по Южной Америке была опубликована испанцем Ульоа в 1748 г. Первые же образцы самородной платины попали в Европу даже несколько раньше — в 1740 г. Ее привезли с острова Ямайка. Считают, что происхождение этой платины было также южно-американское. В Европе данные образцы были подвергнуты исследованиям и отчеты о них опубликованы в 1751 г.

Если для ученых в Европе этот металл был предметом большого научного интереса, то для короля Испании, куда из южно-американских колоний платина попадала прежде всего, она грозила подорвать устои королевской казны. Дело в том, что платина легко сплавляется с золотом, а их плотности очень близки. Таким образом, обнаружить примесь платины в золоте очень трудно, чем и не замедлили воспользоваться фальшивомонетчики. Поэтому в Испании был издан королевский указ, по которому хранение платины каралось законом и ее надлежало при свидетелях выбрасывать в море. Разве мог король догадаться, что через 100 лет по стоимости платина превзойдет золото?

По внешнему виду платина похожа на серебро, но имеет гораздо большую плотность. Само название «платина» ведет свое начало от испанского слова «плата» — серебро. Платина означало как уменьшительно пренебрежительное от этого слова, т. е. «серебришко», «серебрецо».

В России самородная платина впервые была найдена

в 1819 г. на Урале, а в 1828 г. ее уже добыли около 1,5 т в год. Здесь тоже не обошлось без курьезов. Вначале платину стали использовать охотники в качестве дроби. Знали бы они, что скоро каждая дробинка будет стоить во много крат больше, чем ее жертвы.

В настоящее время платина, а также золото, серебро и спутники платины — палладий, рутений, родий, осмий и иридий — играют исключительно важную роль в технике — электронике, приборостроении, автоматике, телемеханике, авиа- и ракетостроении и др. Можно с уверенностью сказать, что современная техника немыслима без благородных металлов. Их доля использования в качестве ювелирных изделий весьма скромная. Однако именно в таком качестве чаще всего сталкиваются люди с благородными металлами. В нашей стране золото в больших количествах используют для стоматологических целей.

Эта «профессия» золота имеет большую историю. Так, при раскопках этрусских гробниц были обнаружены зубные протезы, изготовленные из золота. Напомним, что этруски жили на территории нынешней Италии за тысячу лет до новой эры. В письменных источниках XVI в. отмечалось, что золото применяется для пломбирования зубов.

Интересно отметить, что в настоящее время за рубежом в стоматологической практике золото почти полностью вытеснено палладием. Последний легче, чем золото, но по своим характеристикам для зубных протезов ничуть не хуже.

Как уже было отмечено, благородные металлы в чистом виде обладают высокой мягкостью, тягучестью и гибкостью. Для придания твердости, механической прочности и удешевления изделий из них изготавливают сплавы. Кроме благородных металлов в такие сплавы вводят медь, никель, цинк, иногда кадмий, железо и др. Металлы, вводимые в качестве добавок, называют лигатурой. В связи с широким ассортиментом сплавов возникла необходимость маркировки (установления пробы) сплавов и изделий. Чем больше неблагородных металлов в сплавах, тем меньше содержание в них основного компонента и тем дешевле сплав и изделие из него.

Для определения пробы золота и серебра используют пробирный камень. В прошлом его называли лидийским по древнеримской провинции Лидии в Малой Азии. Этот камень на 92—93 % состоит из кремнезема и содержит

обугленные вещества и битум. Он слегка шероховат и имеет матовый черный цвет. Перед употреблением пробирный камень слегка смазывают миндальным, ореховым или костяным маслом и насухо протирают.

При установлении пробы (содержания Au или Ag в изделии) в качестве эталонов используют пробирные иглы, представляющие собой сплавы Au или Ag определенной пробы (определенного состава).

Процедура определения состава сплавов драгоценных металлов имеет следующие стадии. На подготовленную поверхность пробирного камня испытуемым предметом наносят полосу длиной 15—20 мм и шириной 2—3 мм. Рядом с этой чертой наносят такую же полосу пробирной иглой, имеющей близкий состав. Уже по виду черты серебряного изделия опытный пробирщик определяет содержание серебра с точностью до 1,5—2 %. Если опыт испытателя недостаточный, то нанесенные полосы с помощью стеклянной палочки смачивают поперек соответствующим проявляющим реактивом. В результате через 15—20 с на той и другой черте появляются пятна. Сопоставление интенсивности окраски испытуемого образца с окраской пятна от эталонной пробирной иглы позволяет судить о пробе сплава Au или Ag. Если образовавшиеся на полосах пятна будут одинаковой интенсивности, то считают, что проба сплава идентична пробе соответствующего номера пробирной иглы.

Так, например, для определения содержания золота в изделии (изделие изготовлено из сплава Au, Ag, Cu) в качестве проявляющего раствора можно использовать раствор тетрахлороаурата водорода («золото-хлороводородной кислоты») — $H[AuCl_4]$. Действие проявляющего реагента в этом случае заключается в окислительно-восстановительном взаимодействии его с компонентами анализируемого сплава — серебром и медью по схеме:

$$\underbrace{\mathrm{Au,\ Ag,\ Cu}}_{\text{сплав}} + \mathrm{H[AuCl_4]} = \mathrm{CuCl_2} + \mathrm{AgCl}\downarrow + \mathrm{2Au} + \mathrm{HCl}$$

Выделяющееся металлическое золото и осадок хлорида серебра AgCl образуют заметное пятно. По интенсивности окраски этого пятна и определяют пробу сплава.

Для определения пробы золота также используют набор из растворов различной концентрации азотной кислоты. В некоторые стандартные растворы вводят небольшие добавки соляной кислоты. Этими растворами смачивается полоса на пробирном камне. Чем ниже

качество золота, тем при меньших концентрациях кислоты исчезает полоса. Например, раствор, состоящий из 1 ч. концентрированной соляной кислоты и 80 ч. концентрированной азотной кислоты в 100 ч. воды, не снимает полосу, оставленную предметом, содержание золота в котором 75 % и выше.

Метод опробования драгоценных металлов в виде сплавов и изделий на пробирном камне используется очень давно. Он не отличается высокой точностью, но определения с его применением производятся довольно быстро и не требуют сложного оборудования.

Проба на изделиях — это государственный знак, свидетельствующий о содержании благородных металлов в сплавах. В настоящее время в большинстве стран проба выражается числом массовых частей благородного металла в 1000 массовых частях сплава (метрическая система). У нас изделия из золота имеют пробы 375, 500, 583, 750 и 958; из серебра — 750, 800, 875, 916, 925 и 960; из платины — 950; из палладия — 500 и 850.

К числу, обозначаемому пробу, обычно добавляется рисунок. В царской России — это женская голова в кокошнике, в нашей стране до 1958 г. изображали голову рабочего, а после 1958 г. — серп и молот.

В некоторых странах пробу выражают не в граммах, а в каратах (1 карат = 0,2 г). Она показывает, сколько каратов благородного металла содержится в 24 каратах сплава.

До 1924 г. у нас существовала золотниковая проба золота. Она показывала, сколько долей чистого золота содержится в 96 долях сплава. Старый русский фунт содержал 96 золотников, а золотник составлял 2,266 г. Поэтому чистое золото имело 96-ю пробу. В табл. 3 приведена проба золота в различных системах.

Золото, серебро, а также медь раньше называли металлами денежных знаков. Известно, что металлы стали использовать для платежей в виде слитков еще в III тысячелетии до н. э., а уже в VII в. до н. э. были отчеканены первые монеты из природного сплава золота с серебром. В те далекие времена среди многочисленных специфических свойств, необходимых металлу для выполнения роли всеобщего обменного эквивалента, важное место занимала способность металла длительное время сохранять неизменными свой внешний вид, форму, массу, что на языке химии определяется как высокая химическая, термическая, противокоррозионная и износостой-

Таблица 3

Система проб			Назначение сплава
метрическая	каратная	старорусская	
1000	24	96	Чистое золото
958	23	92	Высокопробный ювелирный сплав
916	22	88	Британский монетный сплав
900	21,6	86,4	Международный монетный сплав
750	18	72	Сплав для дорогих изделий
583	14	56	Широко распространенный сплав для изделий различного назначения
500	12	48	Сплав для дешевых ювелирных изделий
375	9	36	Сплав для низкокачественных изделий

кость. Как известно, подобными свойствами обладают благородные металлы. Своеобразными эталонами химической стойкости являются принадлежащие к этому классу металлов золото и платина, растворяющиеся только в «царской водке» (смесь HNO_3 и HCl), одном из самых разрушительных для металлов реагенте. Хотя медь не относится к благородным металлам, многие ее механические свойства (пластичность, ковкость) и достаточно высокая коррозионная устойчивость в сочетании с доступностью и дешевизной обеспечили ей ведущее место при изготовлении монет для мелких расчетов внутри страны, в то время как монеты из благородных металлов использовались главным образом для международных платежей. Следует отметить, что все три металла практически всегда использовались для изготовления монет в виде сплавов с добавками олова, сурьмы, цинка, свинца и некоторых других металлов.

В первой половине прошлого века Россия подарила миру пример использования в качестве еще одного монетного металла платины. В период с 1828 по 1845 г. методом прессования порошкообразной платины было отчеканено более 1,3 млн. монет необычного для России денежного номинала в 3, 6 и 12 рублей. Своеобразным продолжением этого феномена явился выпуск у нас в 1977—1980 гг. пяти разновидностей платиновых монет

достоинством в 150 рублей в память проведения XXII Олимпийских игр в Москве.

Постепенно обращение монет из драгоценных металлов ограничивалось. Из-за падения стоимости меди стало трудно поддерживать соответствие между стоимостью пошедшего на изготовление монеты металла и обозначенным на ней номиналом. Нехватка золота для обращения приводила иногда к курьезным ситуациям. В 1748 г. М. В. Ломоносову за оду, написанную в честь императрица Елизаветы, в награду было пожаловано вознаграждение в 2 тыс. рублей. Из-за отсутствия в казне золота ученый вынужден был получить дар медной монетой, масса которой составила 3,2 т. Для доставки груза домой ему потребовалось несколько повозок.

Развитие товарно-денежных отношений привело к вытеснению денег из драгоценных металлов бумажными ассигнациями, отпала необходимость соответствия стоимости использованного для изготовления монеты металла ее номиналу. В новейшее время на смену металлам-ветеранам денежного обращения — золоту, серебру и меди — пришли более дешевые в изготовлении и удобные в обращении медно-никелевые сплавы, латунь, бронза, алюминий.

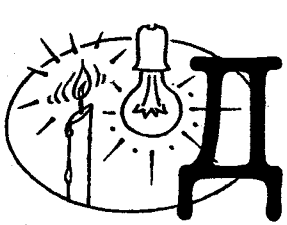
Медные монеты, выпускаемые во многих странах, имеют состав 95 % меди, 4 % олова и 1 % цинка. Однако нередко медные монеты изготавливаются из алюминиевой бронзы — сплава меди с 5,4—5,5 % алюминия. Используемые во многих странах «никелевые монеты» состоят из меди, никеля (20 %) и цинка. Интересно, что никель полностью «гасит» красный цвет меди лишь при 20 %-ном содержании. Иногда в некоторых странах выпускаются монеты из чистого никеля.

В некоторых странах ювелирные изделия часто изготавливают из «белого золота». Что это такое? Белое золото — это сплавы золота с платиной или палладием или с обоими металлами в различных соотношениях. В XX столетии белым золотом стали называть также сплавы золота более сложного состава, содержащие кроме указанных выше компонентов никель, цинк, медь и серебро. Известно много марок белого золота. Чаще всего изготавливают белое золото 583-й и 750-й проб. В состав белого золота 750-й пробы могут входить — 75 % Au, 15 % Cu, 7,5 % Ni, 2,5 % Zn или 75 % Au, 7 % Ag, 14 % Pd, 4 % Ni. Белое золото 583-й пробы может содержать 58,3 % Au, 23,5 % Cu, 12,2 % Ni, 6,0 % Zn или 58,3 % Au, 23,7 % Ag, 18 % Pd. Оправы для бриллиантов, дающих лучший блеск и более чистую «воду», изготавливают из платины или белого золота. В обычной золотой оправе цвет бриллиантов кажется желтым. Готовые изделия из белого золота часто еще покрывают родием (родируют).

На мировом рынке цены на благородные металлы постоянно меняются, но практически всегда цена на платину выше цены на золото. Однако наибольшей стоимостью в два последних десятилетия оцениваются родий, рутений, иридий и осмий. С начала 1986 г. и по настоящее время самым дорогим благородным металлом является родий.

В заключение отметим, что в настоящее время в некоторых странах в моду вошли ювелирные изделия из платины, иногда декорированные золотом.

СВЕЧА И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЛАМПОЧКА



Далеко в прошлое ушло освещение внутренних помещений домов свечами. Как эхо былого выглядят старинные бронзовые люстры, в которых электрические лампочки «миньон» вставлены на места, ранее занятые свечами. Однако и сегодня человек тянется к живому пламени свечи. Не зря хозяева, принимая в доме дорогих гостей и стремясь создать уютную обстановку, выключают электрический свет и зажигают свечи. В новогоднюю ночь свечи загораются практически в каждом окне.

В настоящее время покупка свечи доступна каждому почти так же, как спички. Однако так было далеко не всегда. В начале прошлого века на Руси свечи ценились очень дорого и в домах простых людей обычно горела лучина или лампада с маслом. Керосиновые лампы появились позже. О щедрости людей судили по тому, какого размера свечу зажигал человек при посещении церкви.

В прошлом веке производство свечей было развитой отраслью промышленности. Существовали описания тех-

нологий производства и их химической сущности. В частности, такой труд в 1851 г. был написан преподавателем Петербургского технологического института Н. Виттом. Из его книги мы узнаем, что свечи были восковые, сальные, стеариновые, спермацетные и весьма дорогие парафиновые. О том, из каких материалов готовились свечи, будет рассказано ниже. Однако не сразу об этом. Нельзя не вспомнить, что в середине прошлого века великий английский ученый Майкл Фарадей выступил с лекцией на тему: «История свечи». Это был вдохновенный гимн творению человека и природы. Лекция была переведена на русский язык и часть ее опубликована. Автор рекомендует каждому, кто интересуется физикой и химией, прочитать это выдающееся творение.

Читая художественные произведения, описывающие прошлые века, мы встречаемся с разными свечами. Важно ли знать, что это такое? Допускаю, что это интересно не всем. Однако тем, кого волнует прошлое человечества, история развития нашего быта и нас самих, эта информация может оказаться полезной.

Вероятно, первые свечи были восковые. Пчелиный воск — это дар природы и свеча из него могла быть изготовлена самым примитивным способом. Гораздо позже воск стали очищать. Технология опять же была весьма простой. Это достигалось плавлением воска и фильтрованием в расплавленном состоянии через ткань. Для отбелки воска, в зависимости от возможностей, использовали костяной уголь, диоксид серы или хлор.

Следует отметить, что с американских континентов в Европу завозился растительный воск. Он применялся для изготовления свеч взамен пчелиного, однако был гораздо дороже и потому не выдерживал конкуренции.

Нити для свечей проваривались в течении нескольких часов в щелоке, приготовленном из поташа и жженой извести. Затем следовало промывание водой и отбеливание хлорной известью.

Под стеарином вначале понимали два различных продукта, извлекаемых из говяжьего и бараньего сала. Один из них получали удалением из сала жидкостей прессованием. Твердый остаток и называли стеарином. Другой продукт получали химической обработкой сала вначале известью, а затем серной кислотой. По существу, это был гидролиз жиров (глицеридов) с последующим выделением смеси кислот: стеариновой, пальмитиновой и небольшого количества непредельных кислот.

Стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ была открыта в сале в 1816 г. французским химиком Шеврелем. Вместе с Гей-Люссаком в 1825 г. он взял в Англии привилегию на приготовление стеариновых свеч.

Стеариновые свечи оказались дешевле, чем восковые. Однако русская церковь долго не соглашалась заменять восковые свечи на стеариновые. Одной из причин было то, что восковые свечи при сгорании издавали приятный запах.

Сальные свечи готовили из вытопленного сала, которое затем очищали механически (процеживанием через ткань) или химически (глиноземом или дубильными веществами) и обесцвечивали так же, как и воск. При горении сальные свечи сильно коптили.

Спермацет для спермацетных свечей извлекали из полостей, находящихся в голове китов. Он освобождался от сопутствующих жидких масел выжиманием холодным или горячим прессованием. Если была необходимость, то проводилась очистка посредством мыльного щелока. Свечи, изготовленные из спермацета, отличались белизной и полупрозрачностью. Однако они имели и недостаток. При горении со временем оплывали.

В текущем столетии, до истребления китов, дефицитный спермацет использовали главным образом как основу для кремов и различных мазей, а также в качестве высококачественного смазочного масла для прецизионных инструментов.

Парафиновые свечи вначале были довольно дорогими, так как парафин извлекали при перегонке дегтя растительных веществ. Затем в Англии его начали добывать из торфа. Однако и в том и другом случае он получался лишь в небольших количествах. Коренное изменение произошло с налаживанием крупномасштабной переработки нефти. Сейчас — это один из наиболее доступных нефтехимических продуктов. Парафин — смесь предельных углеводородов C_{18}—C_{35}. Смесь предельных углеводородов C_{36}—C_{55} называют церезином. Современные свечи состоят из смеси парафина и церезина.

Приятно при свечах побеседовать с друзьями. Однако вряд ли кто согласится совсем отказаться от электрической лампочки в пользу свечей. Поэтому автор предлагает читателю обратить взгляд на современную лампочку накаливания и рассмотреть процессы, протекающие при ее работе. Каждый школьник знает, что лампочка состоит из герметического стеклянного баллона, в который

введены держатели спирали, и из самой спирали. Спираль изготовлена из вольфрама — одного из наиболее тугоплавких металлов. Его температура плавления равна 3410 °C. Кроме высокой тугоплавкости, вольфрам обладает еще одним очень важным свойством — высокой пластичностью. Из 1 кг вольфрама можно вытянуть проволоку длиной 3,5 км, которой хватит на изготовление 23 тыс. 60-ватных лампочек. Держатель изготовлен из молибдена — элемента-аналога вольфрама. В периодической системе Д. И. Менделеева эти два элемента находятся в одной и той же подгруппе. Важнейшим свойством молибдена является малый коэффициент линейного расширения. При нагревании он увеличивается в размере так же, как и стекло. Поскольку при нагревании и охлаждении молибден и стекло изменяют размеры синхронно, последнее не трескается и потому не нарушается герметизация.

Известно, что интенсивность излучения тела возрастает пропорционально четвертой степени абсолютной температуры. Это следует из закона Стефана — Больцмана. Следовательно, повышение температуры вольфрамовой нити электрической лампочки всего на 100° с 2400 до 2500 °C приводит к увеличению светового потока на 16 %. Кроме того, с увеличением температуры в общем потоке излучения увеличивается доля видимого света. Это явление отражается законом Вина, т. е. с увеличением температуры нити накаливания растет светоотдача, а значит, увеличивается экономичность лампочки. Повышению температуры мешает разогревание стеклянного баллона и испарение нити. Снизить разогревание баллона можно созданием в нем вакуума. Этим путем уменьшается теплопроводность от нити до стекла. Однако в вакууме будет усиливаться испарение нити. Это будет приводить к ее утоньшению и в конце концов нить перегорит. Заполнение баллона инертным газом, например азотом, препятствует испарению нити и тем больше, чем тяжелее молекулы заполняющего газа. Оторвавшиеся от нити атомы вольфрама будут ударяться о молекулы газа, их путь до стенок баллона будет удлинен, а некоторые атомы могут вернуться к нити. Чем тяжелее молекулы заполняющего газа, тем больше они будут препятствовать испарению нити накаливания. Так, частичная замена азота на аргон позволяет увеличивать температуру вольфрамовой нити до 2600—2700 °C. Полностью заменить азот на аргон нельзя, так как последний

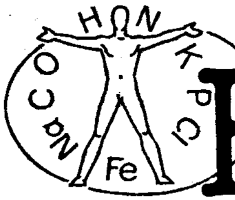
обладает сравнительно высокой электрической проводимостью и появится опасность возникновения электрической дуги между молибденовыми держателями. Еще лучше предохраняют вольфрамовую нить от разрушения более тяжелые благородные газы — криптон и ксенон. Они позволяют поднять температуру нити до 2800 °C и снизить объем газового баллона. Заполнение ими ламп взамен аргона позволяет получить на 15 % больше светоотдачу, увеличить вдвое срок службы нити накаливания и на 50 % сократить объем баллона.

Для увеличения срока службы электрических ламп накаливания в баллон добавляют небольшое количество иода. Он выполняет роль собаки, охраняющей отару овец. В зоне с температурой приблизительно 1600 °C иод взаимодействует с оторвавшимися от нити атомами вольфрама, переводя их в соединение WI_2. При хаотическом движении рано или поздно молекула иодида вольфрама (II) попадает в область более высоких температур, где она продиссоциирует в соответствии с уравнением

$$WI_2 \rightarrow W + 2I$$

Таким образом, иод возвращает атомы вольфрама в зону, окружающую нить и, следовательно, препятствует ее испарению. В иодных лампах на стенках стеклянного баллона не бывает и следов темного налета металлического вольфрама. По этой причине светоотдача таких ламп со временем не снижается, а срок службы увеличивается.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА



Все живые организмы на Земле, в том числе и человек, находятся в тесном контакте с окружающей средой. Пищевые продукты и питьевая вода способствуют поступлению в организм практически всех химических элементов. Они

повседневно вводятся в организм и выводятся из него. Анализы показали, что количество отдельных химических элементов и их соотношение в здоровом организме различных людей примерно одинаковы.

Мнение о том, что в организме человека можно обнаружить практически все элементы периодической системы Д. И. Менделеева, становится привычным. Однако предположения ученых идут дальше — в живом организме не только присутствуют все химические элементы, но каждый из них выполняет какую-то биологическую функцию. Вполне возможно, что эта гипотеза не подтвердится. Однако по мере того как развиваются исследования в данном направлении, выявляется биологическая роль все большего числа химических элементов. Несомненно, время и труд ученых прольют свет и на этот вопрос.

Биоактивность отдельных химических элементов. Экспериментально установлено, что в организме человека металлы составляют около 3 % (по массе). Это очень много. Если принять массу человека за 70 кг, то на долю металлов приходится 2,1 кг. По отдельным металлам масса распределяется следующим образом: кальций (1700 г), калий (250 г), натрий (70 г), магний (42 г), железо (5 г), цинк (3 г). Остальное приходится на микроэлементы. Если концентрация элемента в организме превышает 10^{-2} %, то его считают макроэлементом. Микроэлементы находятся в организме в концентрациях 10^{-3}—10^{-5} %. Если концентрация элемента ниже 10^{-5} %, то его считают ультрамикроэлементом. Неорганические вещества в живом организме находятся в различных формах. Большинство ионов металлов образуют соединения с биологическими объектами. Уже сегодня установлено, что многие ферменты (биологические катализаторы) содержат ионы металлов. Например, марганец входит в состав 12 различных ферментов, железо — в 70, медь — в 30, а цинк — более чем в 100. Естественно, что недостаток этих элементов должен сказаться на содержании соответствующих ферментов, а значит, и на нормальном функционировании организма. Таким образом, соли металлов совершенно необходимы для нормального функционирования живых организмов. Это подтвердили и опыты по бессолевой диете, которая применялась для кормления подопытных животных. Для этой цели многократным промыванием водой из пищи удаляли соли. Оказалось, что питание такой пищей приводило к гибели животных.

Рассмотрим имеющуюся на сегодняшнее время ин-

формацию о химических элементах, которые входят в биологические системы и оказывают на них определенное влияние. Прежде всего нужно указать на шесть элементов, атомы которых входят в состав белков и нуклеиновых кислот: углерод, водород, азот, кислород, фосфор, сера. Далее следует выделить двенадцать элементов, роль и значение которых для жизнедеятельности организмов известны: хлор, иод, натрий, калий, магний, кальций, марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден. В литературе имеются указания на проявление биологической активности ванадием, хромом, никелем и кадмием. Таким образом, уже сейчас известно 22 биоэлемента. Во всех перечисленных случаях биологическая активность понимается как необходимость элемента для выполнения той или иной жизненно важной функции. Имеется большое число элементов, являющихся ядами для живого организма, например ртуть, таллий, свинец и др. Они оказывают неблагоприятное биологическое влияние, но без них организм может функционировать. Существует мнение, что причина действия этих ядов связана с блокированием определенных групп в молекулах протеинов или же с вытеснением из некоторых ферментов меди и цинка. Бывают элементы, которые в относительно больших количествах являются ядом, а в низких концентрациях оказывают полезное влияние на организм. Например, мышьяк является сильным ядом, нарушающим сердечно-сосудистую систему и поражающим печень и почки, но в небольших дозах он прописывается врачами для улучшения аппетита человека. Ученые считают, что микродозы мышьяка повышают устойчивость организма к действию вредных микробов. Широко известно сильное отравляющее вещество иприт $S(CH_2CH_2Cl)_2$. Однако в разбавленном в 20 000 тыс. раз вазелином под названием «Псориазина» его применяют против чешуйчатого лишая. Современная фармакотерапия пока еще не может обойтись без значительного числа лекарственных средств, в состав которых входят токсичные металлы. Как здесь не вспомнить поговорку, что в малых количествах лечит, а в больших — калечит.

Интересно, что хлорид натрия (поваренная соль) в десятикратном избытке в организме по сравнению с нормальным содержанием является ядом. Кислород, необходимый человеку для дыхания, в высокой концентрации и особенно под давлением оказывает ядовитое действие. Из этих примеров видно, что концентрация

элемента в организме иногда играет весьма существенное, а порой и катастрофическое значение.

Железо входит в состав гемоглобина крови, а точнее в красные пигменты крови, обратимо связывающие молекулярный кислород. У взрослого человека в крови содержится около 2,6 г железа. В процессе жизнедеятельности в организме происходит постоянный распад и синтез гемоглобина. Для восстановления железа, потерянного с распадом гемоглобина, человеку необходимо суточное поступление в организм около 25 мг. Недостаток железа в организме приводит к заболеванию — анемии. Однако избыток железа в организме тоже вреден. С ним связан сидероз глаз и легких — заболевание, вызываемое отложением соединений железа в тканях этих органов. Недостаток в организме меди вызывает деструкцию кровеносных сосудов. Кроме того, считают, что его дефицит служит причиной раковых заболеваний. В некоторых случаях поражение раком легких у людей пожилого возраста врачи связывают с возрастным снижением меди в организме. Однако избыток меди приводит к нарушению психики и параличу некоторых органов (болезнь Вильсона). Для человека вред причиняют лишь большие количества соединений меди. В малых дозах они используются в медицине как вяжущее и бактериостазное (задерживающее рост и размножение бактерий) средство. Так, например, сульфат меди(II) $CuSO_4$ используют при лечении конъюнктивитов в виде глазных капель (0,25 %-ный раствор), а также для прижиганий при трахоме в виде глазных карандашей (сплав сульфата меди(II), нитрата калия, квасцов и камфоры). При ожогах кожи фосфором производят ее обильное смачивание 5 %-ным раствором сульфата меди(II).

Давно замечено бактерицидное (вызывающее гибель различных бактерий) свойство серебра и его солей. Например, в медицине раствор коллоидного серебра (колларгол) применяют для промывания гнойных ран, мочевого пузыря при хронических циститах и уретритах, а также в виде глазных капель при гнойных конъюнктивитах и бленнорее. Нитрат серебра $AgNO_3$ в виде карандашей применяют для прижигания бородавок, грануляций и т. п. В разбавленных растворах (0,1—0,25 %-ные) его используют как вяжущее и противомикробное средство для примочек, а также в качестве глазных капель. Ученые считают, что прижигающее действие нитрата серебра связано с его взаимодействием с белками тканей,

что приводит к образованию белковых солей серебра — альбуминатов.

В настоящее время бесспорно установлено, что всем живым организмам присуще явление ионной асимметрии — неравномерное распределение ионов внутри и вне клетки. Например, внутри клеток мышечных волокон, сердца, печени, почек имеется повышенное содержание ионов калия по сравнению с внеклеточным. Концентрация ионов натрия, наоборот, выше вне клетки, чем внутри нее. Наличие градиента концентраций калия и натрия — экспериментально установленный факт. Исследователей волнует загадка о природе калий-натриевого насоса и его функционирования. На разрешение этого вопроса направлены усилия многих коллективов ученых как в нашей стране, так и за рубежом. Интересно, что по мере старения организма градиент концентраций ионов калия и натрия на границе клетки падает. При наступлении смерти концентрация калия и натрия внутри и вне клетки сразу же выравнивается.

Биологическая функция ионов лития и рубидия в здоровом организме пока не ясна. Однако имеются сведения, что введением их в организм удается лечить одну из форм маникально-депрессивного психоза.

Биологам и медикам хорошо известно, что важную роль в организме человека играют гликозиды. Некоторые природные гликозиды (извлекаемые из растений) активно действуют на сердечную мышцу, усиливая сократительные функции и замедление ритма сердца. При попадании в организм большого количества сердечного гликозида может произойти полная остановка сердца. Ионы некоторых металлов влияют на действие гликозидов. Например, при введении в кровь ионов магния действие гликозидов на сердечную мышцу ослабляется. Ионы кальция, наоборот, усиливают действие сердечных гликозидов.

Наиболее известные яды. Из истории и художественной литературы известно, что в прошлом в качестве ядов злоумышленники широко использовали мышьяк, сулему, цианистый калий. Нужно сразу отметить, что в организм человека яды могут попасть не только по злому умыслу, но и в процессе своей профессиональной деятельности при нарушении условий труда и техники безопасности. Как уже было сказано, в малых количествах даже самые страшные яды могут быть полезны человеку и потому применяются в медицине. Яды также исполь-

зуют для борьбы с грызунами, для протравы семян и т. д. Полностью отказаться от ядов пока человек не может. Поэтому полезно знать их опасность, симптомы отравления и меры первой помощи.

Мышьяк попадает в организм чаще всего не в элементной форме, а в виде соединений. Хроническое отравление (при поступлении в организм в малых дозах, но в течение длительного времени) проявляется в раздражении слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Кроме того, появляется непроходящий насморк, кашель, конъюнктивит, кровохарканье, а в более тяжелых случаях присоединяются симптомы поражения центральной нервной системы. Соединения мышьяка оказывают раздражающее действие на кожу. При длительных действиях они могут вызвать образование злокачественных опухолей.

При остром отравлении, т. е. при попадании в желудок в большой дозе, появляется металлический привкус во рту, наблюдается затруднение глотания, вызывается рвота и проявляются сильные боли в животе с последующим поносом. При очень сильных отравлениях может развиться паралитическая форма — судороги различных мышц, потеря сознания, паралич сосудодвигательного и дыхательного центров.

Все эти симптомы вызваны тем, что соединения мышьяка являются сильными капилляротоксическими ядами. Они вызывают увеличение проницаемости сосудистых стенок и паралич капилляров. Кроме того, при отравлениях мышьяком нарушаются обмен веществ и функция центральной и периферической нервной системы.

При оказании помощи в случаях отравления соединениями мышьяка проводят промывание желудка теплой водой и взвесью в воде оксида магния (магнезии), вводят антидоты (см. далее), немедленно и обязательно госпитализируют.

Следует отметить, что понос — частая реакция организма на отравление. С древних времен при отравлениях широко использовали лекарства, вызывающие рвоту, понос, усиленное мочеотделение, потоотделение, слюновыделение. Этими путями стремились вывести из организма ядовитые вещества.

Следует также отметить, что непосредственный контакт соединений мышьяка с тканями, в частности As_2O_3, приводит к их гибели без предшествующего раздражения. Иными словами, гибель тканей протекает почти

безболезненно. Это свойство соединений мышьяка и, в частности As_2O_3, используют в стоматологической практике для удаления нейронов (нервной ткани). Для этого на обнаженную пульпу зуба (ткань, содержащую нервы, кровеносные и лимфатические сосуды) наносят кусочек пасты величиной с булавочную головку. Содержащийся в ней As_2O_3 диффундирует в пульпу и через 24—48 ч нерв погибает.

Соединения селена также ядовиты и по этим свойствам напоминают соединения мышьяка. Неспроста в периодической системе Д. И. Менделеева эти два элемента находятся рядом.

Ртуть — при комнатных температурах легкоподвижная жидкость. Для металлов она относительно легко испаряется, а пары ртути чрезвычайно ядовиты. Поскольку ртуть содержится в медицинских термометрах, то с нею человек может столкнуться в домашних условиях. Разбитый термометр и вылившаяся, но не собранная ртуть может представить опасность для здоровья человека. Характерными признаками ртутного отравления является слюнотечение, своеобразное покраснение десен и размягчение зубов. Появляется тяжелое нервное расстройство: головная боль, нарушение пищеварения, дрожание рук и головы. При слабом отравлении появляется вялость, бессоница, ослабление памяти.

Восприимчивость к отравлению ртутью различных людей может весьма сильно отличаться. Некоторые люди испытывают симптомы отравления даже от металлических зубных пломб, состоящих из амальгамированной меди.

Некоторые соединения ртути также чрезвычайно ядовиты. Известно, что ионы ртути(II) способны прочно соединяться с белками. Ядовитое действие хлорида ртути(II) $HgCl_2$ (сулемы) проявляется прежде всего в некрозе (омертвлении) почек и слизистой оболочки кишечника. В результате ртутного отравления почки теряют способность выделять из крови продукты жизнедеятельности организма.

Интересно, что хлорид ртути(I) Hg_2Cl_2 (древнее название каломель) безвреден для организма человека. Вероятно, это объясняется чрезвычайно низкой растворимостью соли, в результате чего ионы ртути не попадают в заметных количествах в организм.

При хроническом отравлении ртутью и ее соединениями проявляются нервные нарушения, бывает повышенная

психическая возбудимость, вегетативные сдвиги, проявляющиеся в непроизвольном движении мышц лица с его покраснением. Отравление проявляется в потливости и красном дермографизме (при слабом нанесении штриха на коже появляется красная полоса). При хроническом отравлении появляется так называемый ртутный тремор — вначале мелкое дрожание пальцев рук, затем резкое усиление, дрожание всего тела, непроизвольные движения.

При остром отравлении появляется повышение температуры, озноб, воспаление дыхательных путей и легких; наблюдается слюнотечение, набухание и слюноточивость десен. Все это сопровождается потерей аппетита, тошнотой, рвотой, болями в животе, кровянистым поносом, головными болями, расстройством речи, изменением походки.

Лечение при отравлении ртутью включает покой, прием антидотов и витаминов. Рекомендуют принимать яичный белок и молоко. Содержащиеся в этих продуктах белки связывают ртуть, локализуют ее в полости желудка, а затем выводят из организма.

Цианистый калий (цианид калия) KCN — соль синильной кислоты HCN. Оба соединения являются быстродействующими и сильными ядами. Ядовитые свойства синильной кислоты начали использовать задолго до того, как она была идентифицирована и выделена в чистом виде. Отметим, что в небольших количествах синильная кислота часто встречается в растительном мире. Наиболее известен в этом отношении горький миндаль. В семенах миндаля содержится органическое соединение амигдалин, который расщепляется на виноградный сахар, бензальдегид (масло горького миндаля) и синильную кислоту. Расщепление протекает под действием имеющегося в горьком миндале энзима — эмульсина. Этот процесс протекает самопроизвольно без вмешательства человека. Таким образом, в семенах миндаля, персика, абрикоса, вишни и других растений в небольших количествах всегда имеется синильная кислота. Современные клинические наблюдения показали, что отравление со смертельным исходом наступает после употребления около 100 очищенных ядер абрикосов. Древнегреческие жрецы умели извлекать синильную кислоту из листьев персика. Возможно, теперь Вам станут понятными такие выражения, как «наказание персиком», «не преступай — иначе умрешь от персика». Для чело-

века смертельная доза синильной кислоты составляет всего лишь 50 мг.

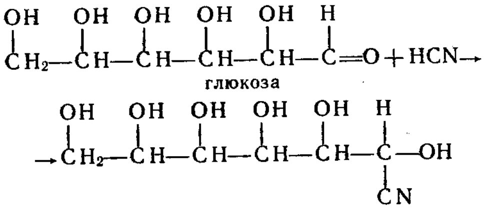
При остром отравлении синильной кислотой и ее солями теряется сознание, наступает паралич дыхания и сердца. На начальной стадии отравления человек испытывает головокружение, ощущение давления во лбу, острую головную боль, учащенное дыхание, сердцебиение. Первая помощь при отравлении синильной кислотой и ее солями — свежий воздух, кислородное дыхание, тепло. Противоядиями являются нитрит натрия $NaNO_2$ и органические нитросоединения: амилнитрит $C_5H_{11}ONO$ и пропилнитрит C_3H_7ONO. Считают, что действие нитрита натрия сводится к превращению гемоглобина в метагемоглобин. Последний прочно связывает цианидные ионы в цианметагемоглобин. Этим путем дыхательные ферменты освобождаются от цианидных ионов, что и приводит к восстановлению дыхательной функции клеток и тканей.

В качестве противоядий на синильную кислоту широко используют серосодержащие соединения: коллоидную серу, тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, тетратионат натрия $Na_2S_4O_6$, а также серосодержащие органические соединения, в частности, аминокислоты — глутатион, цистеин, цистин. Синильная кислота и ее соли при взаимодействии с серой превращаются в тиоцианаты в соответствии с уравнением

$$HCN + S \rightarrow HNCS$$

Тиоцианаты же совершенно безвредны для человеческого организма.

С давних пор при опасности отравления цианидами рекомендовалось держать за щекой кусочек сахара. В 1915 г. немецкие химики Рупп и Гольце показали, что глюкоза взаимодействует с синильной кислотой и некоторыми цианидами с образованием нетоксичного соединения циангидрина глюкозы:



циангидрин глюкозы

Считают, что это обстоятельство было причиной неудачной попытки отравить Распутина в 1916 г. в доме Юсупова добавлением цианида калия в сладкие пирожные, к которым он питал слабость.

Свинец и его соединения являются довольно сильными ядами. Подумать страшно, что еще в начале текущего столетия водопроводные трубы в городах изготавливали из свинца. Затем их постепенно заменяли железными. В Санкт-Петербурге замена свинцовых труб в старых домах была завершена лишь в 50-х годах текущего столетия.

В организме человека свинец накапливается в костях, печени и почках. Ученые считают, что свинец является синергистом (от греч. synergós — вместе действующий) и способствует увеличению токсичности других металлов. Симптомами свинцового отравления служит серная кайма на деснах («свинцовая кайма»), бледность лица и губ, запоры, потеря аппетита. При остром отравлении появляются сильные боли в области живота («свинцовые колики»), параличи или боли в суставах, судороги, обмороки.

Весьма токсичны соединения химического элемента таллия, который относят к числу редких. Этот элемент является кумулятивным ядом. Под кумуляцией в медицине понимают накопление в организме веществ и вследствие этого усиление их действия. Токсичность соединений таллия принимают в четыре раза выше токсичности соединений мышьяка (III). Соединения таллия воздействуют на центральную нервную систему, на органы пищеварения и почки. Характерным признаком отравления таллием является выпадение волос. Первая помощь при отравлении — промывание желудка водой с активированным углем и 0,3 %-ным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. В медицине на основе соединений таллия готовят препараты для удаления волосяного покрова.

Уместно опять же отметить, что опасные для здоровья человека химические элементы — ртуть, таллий и свинец — расположены в периодической системе рядом.

Следует указать, что все цветные и особенно тяжелые (расположенные в конце периодической системы) металлы в количествах выше допустимых ядовиты. На них существуют нормы предельно допустимых концентраций (ПДК). Здесь нет возможности остановиться на вредном воздействии всех этих элементов и симптомах отравления. Интересующиеся данными вопросами могут обра-

титься к специальной литературе. Автор же описал наиболее опасные и наиболее известные в этом отношении химические элементы и их соединения. Следует отметить лишь еще одно важное обстоятельство. Ученые установили, что токсичность солей металлов в мягкой воде, как правило, гораздо выше, чем в жесткой. Для тех, кто вынужден пользоваться для приготовления пищи жесткой водой, появляется хоть какое-то утешение.

Углекислый газ в больших количествах содержится в организме человека и потому не может быть ядовитым. За 1 ч взрослый человек выдыхает примерно 20 л (около 40 г) этого газа. При физической работе количество выдыхаемого углекислого газа увеличивается до 35 л. Он образуется в результате сгорания в организме углеводов и жиров. Однако при большом содержании CO_2 в воздухе наступает удушье из-за недостатка кислорода. Максимальная продолжительность пребывания человека в помещении с концентрацией CO_2 до 20 % (по объему) не должна превышать 2 ч. В Италии имеется получившая широкую известность пещера («Собачья пещера»), в которой человек стоя может находиться длительное время, а забежавшая туда собака задыхается и гибнет. Дело в том, что примерно до пояса человека пещера заполнена тяжелым (по сравнению с азотом и кислородом) углекислым газом. Поскольку голова человека находится в воздушном слое, то он не ощущает никаких неудобств. Собака же при ее росте оказывается в атмосфере углекислого газа и потому задыхается.

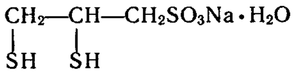
Врачи и биологи установили, что при окислении в организме углеводов до воды и углекислого газа на одну затраченную молекулу кислорода выделяется одна молекула CO_2. Таким образом, отношение выделенного CO_2 к поглощенному O_2 (величина дыхательного коэффициента) равна единице. В случае окисления жиров дыхательный коэффициент равен примерно 0,7. Следовательно, определяя величину дыхательного коэффициента, можно судить, какие вещества преимущественно сгорают в организме. Экспериментально установлено, что при кратковременных, но интенсивных мышечных нагрузках энергия получается за счет окисления углеводов, а при длительных — преимущественно за счет сгорания жиров. Полагают, что переключение организма на окисление жиров связано с истощением резерва углеводов, что обычно наблюдается через 5—20 мин после начала интенсивной мышечной работы.

Антидоты. Выведение из организма токсических веществ, в том числе и соединений металлов, происходит через органы пищеварения, различные железы (потоотделения, слюноотделения), легкие, но особенно через почки. Поэтому при многих отравлениях с помощью специальных средств вызывают усиление мочеотделения, что способствует удалению из организма с мочой ядовитых соединений. В медицине для их выведения используют природные или синтетические химические вещества, называемые антидотами.

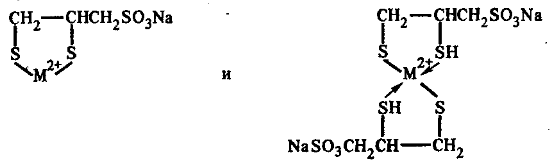
Антидоты — вещества, устраняющие последствия воздействия ядов на биологические структуры и инактивирующие яды посредством химической реакции. Механизм их действия при отравлении солями металлов (неорганическими ядами) связывают с образованием малорастворимых или очень прочных соединений. Так, еще в 1806 г. в качестве лечебного средства при отравлении барием были предложены глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и сульфат магния $MgSO_4$. При взаимодействии с солями бария они приводят к образованию сульфата бария, который вследствие малой растворимости не является ядовитым. Известно, что при рентгенологическом исследовании желудка пациента кормят кашей из сульфата бария, замешенного на воде. Как уже было отмечено, сулема $HgCl_2$ является сильнейшим ядом. Хорошо известно, что ртуть(II) образует исключительно малорастворимый сульфид HgS. Поэтому антидотом против сулемы используют раствор сульфида натрия и магния.

Желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$ образует малорастворимые соединения с ионами многих тяжелых металлов. Это свойство используют на практике для лечения отравлений солями тяжелых металлов.

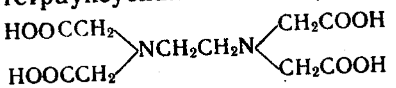
Хорошим антидотом при отравлениях соединениями мышьяка, ртути, свинца, кадмия, никеля, хрома, кобальта и других металлов является унитиол:



Он образует прочные хелатные соединения типа



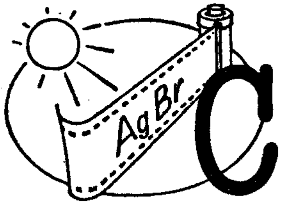
В виде таких соединений ионы металла и выводятся из организма. Весьма прочные соединения с ионами различных металлов образуют комплексоны, например этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА):



Обычно такие соединения обладают очень высокой прочностью. Это означает, что комплексоны могут «отнимать» ионы металлов от биологических систем. По этой причине ЭДТА является хорошим антидотом на соединения свинца и соединения других металлов. Однако при использовании унитиола и комплексонов следует остерегаться передозировки. При их избытке могут связываться, а затем и выводиться из организма жизненно важные микроэлементы.

Универсальным антидотом является молоко. На его противоядные свойства указывал еще в начале новой эры Плиний Второй (23—73 гг. н. э.). Употребление молока и сливочного масла при отравлении солями рекомендовал также Авиценна в своем знаменитом труде «Канон врачебной науки», созданном в 1012—1023 гг. Неспроста и в настоящее время сотрудникам химических лабораторий и работникам ряда химических производств в нашей стране в соответствии с нормами техники безопасности бесплатно выдается молоко.

ХИМИЯ В ФОТОГРАФИИ



Стремление сохранить визуальную память об окружающем нас мире и дорогих сердцу людях всегда было свойственно человеку. Однако для широких масс людей это стало возможным лишь после изобретения фотографии. В настоящее время вряд ли можно найти человека, который не имеет своего фотографического изображения. Семейные альбомы хранят в фотографиях события прошлого и портреты родных и близких людей. Родители особенно часто фотографируют своих детей в первые годы их жиз-

ни. Эти фотографии впоследствии воскрешают массу воспоминаний о невозвратимом прошлом.

Сегодня трудно представить, что фотографии когда-то не существовало — так мы сжились и свыклись с нею. Однако открытие фотопроцесса было совершено всего лишь в 1839 г. Выдающийся советский физик академик С. И. Вавилов сравнивал его по значению с изобретением книгопечатания.

Термин «фотография» происходит от греческих слов фото — свет и графо — пишу. Таким образом, фотография в переводе на русский язык дословно означает светопись. В современном широком смысле фотография — это регистрация изображения на специальном материале (бумаге, пленке, пластинке).

Значение бытовой и художественной фотографии, а также кинематографа может оценить любой человек. Огромные возможности, которые открывают фотографические процессы в науке и технике, известны гораздо меньше. Их же широко используют для записи движений в механике, акустике, электротехнике и других областях подобно тому, как это делается в кинематографе. Высокоскоростная фотография с частотой выше 10 000 кадров в секунду широко применяется для изучения быстропротекающих процессов — баллистических, пиротехнических и др. Наоборот, автоматическая регистрация на пленке какого-либо медленного явления через относительно большие промежутки времени позволяет «сжать» информацию и дает возможность визуально наблюдать динамику медленно протекающих процессов, например роста растений.

Краткая история изобретения и развития фотографии. Путь к современной фотографии был непростым и довольно длительным. Еще в 1727 г. немецкий химик Шульце обнаружил чувствительность солей серебра к свету. Эти соли темнели на свету, а в темноте оставались без изменения. Уместно отметить, что за два года до Шульце сообщение о действии света на химические соединения было сделано русским государственным деятелем и дипломатом А. П. Бестужевым-Рюминым. В 1777 г. выдающийся шведский химик Шееле установил, что эффективность воздействия света на хлорид серебра AgCl зависит от длины волны. Для регистрации света он впервые использовал бумагу, на поверхность которой был нанесен хлорид серебра. Разложение хлорида серебра Шееле выразил схематическим уравнением

$$2AgCl \xrightarrow{\text{свет}} 2Ag + Cl_2$$

которое считается вполне правомерным и на сегодняшний день. Потемнение соли вызывается образующимся металлическим серебром. Таким образом, участки бумаги, на которые попадал свет, темнели, а незасвеченные оставались неизменными. Для истории развития фотографии важно и то, что Шееле впервые предложил способ закрепления (фиксации) изображения, получающегося на засвеченных участках. Для этого он использовал раствор аммиака, который растворял незасвеченный хлорид серебра в соответствии с уравнением

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

Поскольку хлорид серебра удалялся, то дальнейшее действие света на материал прекращалось. К сожалению, этот способ фиксации изображения, как и способ получения изображения, был надолго оставлен без внимания.

Важный этап в развитии фотографического процесса связан с именем парижского художника-декоратора Дагерра. В 1835 г. он завершил разработку процесса, который впоследствии получил название дагерротипии. Его сущность заключается в следующем: отполированную серебряную пластинку вносили в пары иода. В результате на ее поверхности появлялся слой иодида серебра в соответствии с уравнением

$$2Ag + I_2 = 2AgI$$

Пластинку экспонировали в камере-обскуре* — прототипе фотографического аппарата (рис. 4).

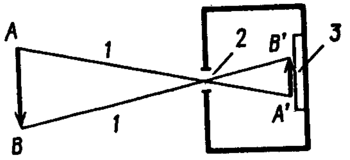


Рис. 4. Схема образования изображения в камере-обскуре:
1 — лучи света; *2* — отверстие малого диаметра; *3* — светочувствительная пластинка

В результате длительного экспонирования на пластинке получалось слабое изображение (скрытое изображение), создаваемое атомами металлического серебра:

$$2AgI \xrightarrow{\text{свет}} 2Ag + I_2$$

Затем пластинка помещалась в темную камеру, содержащую пары ртути. Ртуть взаимодействует с металлическим серебром с образованием сплава — амальгамы

серебра. Таким путем происходит усиление изображения за счет увеличения массы, т. е. происходит проявление скрытого изображения. Поскольку на поверхности пластинки оставалось много AgI, то она продолжала оставаться светочувствительной. Чтобы «закрепить» изображение, нужно удалить с поверхности иодид серебра. Дагерр использовал для этой цели теплый раствор NaCl. При обработке этим раствором пластинки происходила реакция

$$AgI + NaCl = Na[AgICl]$$

в результате которой иодид серебра растворялся и удалялся с поверхности пластинки. В 1839 г. для закрепления изображения стал применяться раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Он гораздо с большей скоростью удалял с поверхности иодид серебра. В этом случае реакция протекала в соответствии с уравнением

$$AgI + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaI$$

Тиосульфат натрия в качестве закрепителя (фиксажа) используют и в настоящее время.

Таким образом, в фотографии имеются следующие стадии: экспонирование фотоматериала на свету и появление скрытого (первичного) изображения, проявление скрытого изображения, т. е. его усиление до видимого, и, наконец, закрепление (фиксаж) изображения.

Применение в фотографическом процессе солей серебра, нанесенных на бумагу, связано с именем англичанина Талбота. Он осуществлял это пропиткой листа бумаги раствором $AgNO_3$ с последующим погружением его в раствор NaCl. В результате на бумаге протекала обменная реакция

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

Талбот использовал такой лист в камере обскура, но фотографии получались худшего качества, чем на пластинке серебра, обработанной парами иода. Однако важно то, что с именем Талбота связано изобретение негативно-позитивного процесса в фотографии. Он начал изготавливать копии фотографий, приводя в контакт первоначальный отпечаток (негатив) с другим таким же листом бумаги с последующим облучением светом, проявлением и закреплением изображения. Качество позитивных изображений было очень низким, так как лист бумаги малопрозрачен и на позитиве пропечатывалась

* Камера-обскура по-лат. означает — темная комната.

структура бумаги-подложки. Совершенно естественным было стремление заменить непрозрачную бумагу прозрачным материалом. Это удалось сделать французу Ньепсу. В 1847 г. он применил стекло, на которое наносился слой альбумина, включающий светочувствительное вещество (соль серебра). Для изготовления фоточувствительного материала готовили раствор KI в яичном белке (сбиванием и отстаиванием), которым поливали стеклянные пластинки и слой высушивали. Перед экспонированием пластинку погружали в раствор нитрата серебра $NaNO_3$, затем вновь высушивали. Негативы, получаемые на таких пластинках, были довольно высокого качества и хорошо передавали детали оригинала при изготовлении позитивов.

Несколько позднее англичанин Скотт-Арчер разработал способ изготовления коллоидных фотоматериалов, в котором на стеклянную пластинку наносили слой эмульсии из коллоксилина (эфира целлюлозы) и азотной кислоты примерного состава $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$ в смеси со спиртом, в которую вводились растворимые в спирте бромид и иодид натрия. После частичного испарения растворителя пластинка также помещалась в раствор $AgNO_3$ и в результате в слое эмульсии образовывался однородный слой, содержащий смесь мелкодисперсных светочувствительных кристаллов бромида и иодида серебра.

Важный этап в производстве современных фотографических материалов связан с именем англичанина Медокса, который в качестве носителя галогенидов серебра использовал (1871) желатину — продукт, извлекаемый из белков, составляющих основу соединительных тканей животных (сухожилия, хрящи, кости). Значительно позднее было установлено, что желатина не только среда, но и вносит вклад в характеристики фотоматериалов.

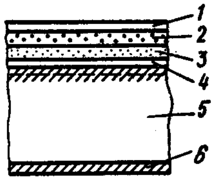


Рис. 5. Схема строения современной галогенсеребряной пленки

1 — защитный слой; *2* — второй слой эмульсии; *3* — первый слой эмульсии; *4* — подслой; *5* — основа; *6* — противоореольный слой

Таким образом, благодаря многочисленным исследованиям, проведенным в различных лабораториях, к 80-м годам XIX столетия сформировался негативно-позитивный фотографический процесс. Для негативов использовались стеклянные фотопластинки, а для получения позитивов — фотобу-

мага. В настоящее время вместо стеклянной подложки в основном используют полимерные пленки (триацетатцеллюлозные или полиэфирные). Строение современной типичной галогенсеребряной пленки довольно сложное. Оно показано на рис. 5.

Кроме галогенидов серебра в состав фотоэмульсий входят различные добавки (сенсибилизаторы, стабилизаторы, дубители, пластификаторы, противоореольные красители, антистатические вещества). В частности, сенсибилизаторы повышают чувствительность фотоматериалов в различных зонах спектра. Помимо подложки и эмульсионных слоев фотопленки могут содержать различные вспомогательные слои: адгезионный, противоореольный, противоскручивающий, защитный, антистатический.

В данной книге нет возможности углубляться в детали строения фотографических пленок. Интересующихся этим вопросом можно рекомендовать обратиться к специальной литературе.

Следует также отметить, что наряду с совершенствованием фотоматериалов происходило совершенствование фотокамер. Первый фотографический аппарат был создан изобретателем фотокопировального процесса — Ньепсом. Именно он снабдил камеру-обскуру объективом.

Современные представления о химической сущности стадий получения фотоизображения. Первой стадией фотографического процесса является экспонирование фотоматериала светом и появление скрытого изображения. Механизм образования последнего учеными не выяснен окончательно. Существуют различные теории и взгляды. Однако у специалистов нет сомнения, что оно создается атомами металлического серебра, которые так или иначе образуются вследствие фотохимической реакции, например

$$AgBr \xrightarrow{\text{свет}} Ag + Br$$

Обратному протеканию реакции, т. е. окислению атомов серебра атомами брома, в фотоэмульсии препятствует желатина. Многие ученые считают, что первой стадией фотолиза является отрыв электрона от галогенидного иона с образованием атома галогена: $Br^{-} - \bar{e} \rightarrow Br$. Электрон перемещается по микрокристаллу и попадает в потенциальную энергетическую яму («ловушку»). Наличие в яме одного или нескольких электронов придает ей отрицательный заряд. В соответствии с законом

Кулона эти электроны притягивают к себе положительно заряженные ионы серебра и восстанавливают их. В результате вокруг ямы образуются группы атомов серебра в соответствии с уравнением

$$nAg^{+} + ne^{-} \rightarrow nAg$$

Устойчивую группу атомов серебра, образующуюся под действием света, в микрокристалле галогенида серебра называют центром скрытого изображения. Скрытое изображение невидимо не только невооруженным глазом, но и на оптическом микроскопе. Размер центров скрытого изображения оценивается в $10^{-7} - 10^{-8}$ см, т. е. он лежит за пределами возможностей оптического разрешения приборов.

Сущность проявления (визуализации) скрытого изображения сводится к химическому восстановлению галогенидов серебра на освещенных участках фотоматериала

$$AgBr + e^{-} \rightarrow Ag + Br^{-}$$

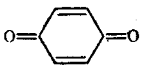
Специфика этого процесса состоит в том, что восстановитель должен действовать на облученные светом микрокристаллы намного быстрее, чем на необлученные. Значительно большая скорость восстановления облученных кристаллов связана с тем, что образовавшиеся частицы металлического серебра оказывают каталитическое действие на реакцию химического восстановления. В результате проявления усиление скрытого изображения происходит в $10^{5} - 10^{11}$ раз.

Фотографический проявитель — многокомпонентная смесь. Она содержит химический восстановитель; вещество, создающее щелочную реакцию раствора (Na_2CO_3, K_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, NaOH и др.); вещество, предохраняющее восстановитель от быстрого окисления кислородом воздуха (обычно Na_2SO_3); вещество, устраняющее вуаль (чаще всего KBr). Проявитель растворяют в воде. Среди химических восстановителей в проявителе чаще всего используют гидрохинон:

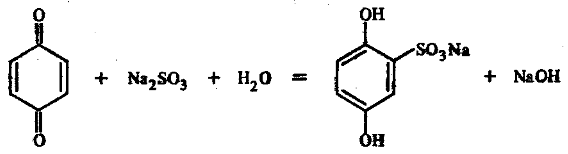
В водном растворе он ступенчато диссоциирует как кислота:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O(OH)^{-} + H^{+}$$
$$\updownarrow$$
$$C_6H_4O_2^{2-} + H^{+}$$

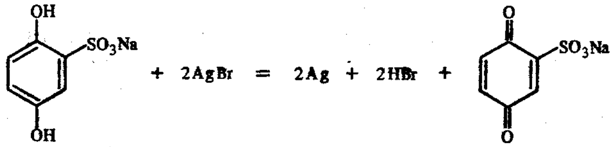
Наличие в проявителе веществ щелочного характера способствует смещению этих равновесий вправо. При отрыве от иона $C_6H_4O_2^{2-}$ двух электронов получается хинон:



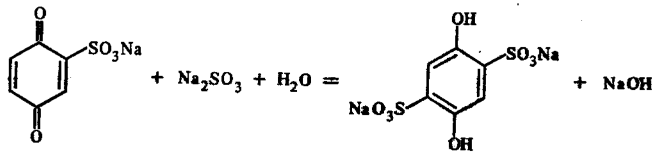
Он реагирует с сульфитом натрия, образуя соль моносульфопроизводного:



Моносульфогидрохинон способен также восстанавливать галогениды серебра с образованием моносульфохинона:

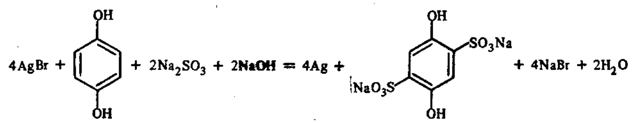


Реагируя с сульфитом натрия, он образует дисульфогидрохинон:



Последний уже не способен восстанавливать галогениды серебра.

Таким образом, суммарный процесс химического проявления галогенсеребряных фотоматериалов гидрохиноном описывается уравнением



Из процесса видно, что одна молекула гидрохинона в присутствии сульфита натрия способна восстанавливать четыре атома серебра. Кроме того, происходит расходование сульфита натрия и щелочи. В результате

работы проявитель истощается и требует замены на свежий.

Как уже было отмечено, после проявления изображения следует стадия его закрепления (фиксирования). Для этого необходимо удалить с фотоматериала незасвеченные и потому не восстановленные проявителем кристаллы галогенида серебра. Цель достигается путем перевода малорастворимой в воде соли серебра в хорошо растворимую. Наиболее распространенным средством закрепления изображения является тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$. Его старое название — гипосульфит. Данная соль переводит галогенид серебра (например, NaBr) в растворимое комплексное соединение $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ в соответствии с уравнением

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

После обработки фиксажным раствором фотоматериал необходимо тщательно промыть водой. Операция фиксирования изображения требует некоторого времени. Если ее прервать или использовать истощенный фиксирующий раствор, то образуется не комплексное соединение, а малорастворимая соль $NaAgS_2O_3$. Она не удаляется полностью с фотоматериала и со временем разлагается по уравнению

$$2NaAgS_2O_3 + 2H_2O = Ag_2S + H_2S + 2NaHSO_4$$

Сульфид серебра в зависимости от крупности кристаллов окрашен в коричневый или черный цвет и потому на фотоматериале появляются желтые или бурые пятна. Если операция закрепления проведена правильно, то изображение будет устойчиво и фотоматериал может быть высушен.

В результате трех изложенных стадий фотопроцесса на фотопленке получается негативное изображение. Для создания позитивного изображения необходимо повторить процесс, освещая (обычно) фотобумагу через пленку, на которой имеется негативное изображение.

Способы получения прямого позитивного изображения. В современной фотографии разработаны способы получения прямого позитивного изображения. Обращение негативного изображения в позитивное осуществляют двумя различными способами: в одном слое и в двух слоях с диффузионным переносом изображения в приемный слой. Наибольшее распространение получил

двухслойный способ, так как он позволяет получить позитивное изображение прямо в фотоаппарате. В свою очередь, двухслойный способ реализуется в двух вариантах: «сухом» и «мокром».

Фотографический процесс с диффузионным переносом изображения является одностадийным, так как обработка скрытого изображения с целью получения визуального происходит в одну стадию. Его сущность заключается в том, что одновременно с формированием негативного изображения из светочувствительного слоя диффундируют вещества, создающие в приемном слое позитивное изображение. В фотоматериал для черно-белого диффузионного процесса входят: светочувствительный галогенид серебра; обрабатывающий раствор, который содержит проявляющие и комплексообразующие вещества; материал-приемник. После экспонирования на свету все три указанных материала приводят в контакт. На экспонированных участках светочувствительного слоя в результате химического проявления образуется металлическое серебро. На неэкспонированных участках сохраняется галогенид серебра. Он растворяется при взаимодействии с химическим реагентом (например, с $Na_2S_2O_3$) и образующийся комплекс (в данном случае $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ диффундирует в материал-приемник. Здесь он восстанавливается до металлического серебра, которое и создает позитивное изображение.

В мокром способе создания видимого изображения применяют жидкие обрабатывающие растворы. Они содержат проявляющее вещество, тиосульфат натрия, щелочь, антивуалирующее вещество и воду. Эти жидкие растворы подают извне в промежуток между светочувствительным и принимающим слоями.

В «сухом» способе используют вязкие обрабатывающие растворы. Они имеют тот же состав, что и растворы в мокром способе, но содержат еще загустители — обычно водорастворимые эфиры целлюлозы. Вязкие обрабатывающие растворы заключают в полимерные микрокапсулы, которые включают в состав фотоматериала. После экспонирования фотоматериал пропускают между валиками, капсулы разрушаются и раствор из них распределяется между светочувствительным и приемным слоями. При извлечении из фотоаппарата приемный материал отделяют от светочувствительного и наносят на него быстровысыхающий стабилизирующий состав, образующий защитное глянцевое покрытие.

Таким образом, с химической точки зрения получение прямого позитивного изображения базируется на традиционных стадиях фотографического процесса. Результат достигается за счет конструкционных особенностей фотоматериалов.

Одноступенчатый черно-белый процесс получения прямого позитивного изображения был внедрен в практику в 40-х годах текущего столетия. В настоящее время разработан также его цветной вариант.

Усиление и ослабление негативов. Тонирование позитивов. Важное значение для качества фотографии имеет плотность негатива. При неправильной выдержке и диаметре щели объектива или при недодержке (передержке) пленки в проявителе негатив получается с пониженной или с повышенной плотностью серебряного слоя. Это усложняет процесс перенесения изображения на бумагу при получении позитивного изображения. Данные недостатки негатива и упущения фотографа можно исправить химическим усилением или ослаблением изображения на негативе.

Одним из распространенных усилителей является бромид меди(II) $CuBr_2$. Его часто получают из более доступных реактивов сульфата меди(II) $CuSO_4$ и бромида калия KBr сливанием растворов данных солей. При обработке негатива раствором $CuBr_2$ происходит окисление серебра и переведение его в соль в соответствии с уравнением

$$Ag + CuBr_2 = AgBr + CuBr$$

В результате этой операции на месте атомов серебра на пленке образуется смесь малорастворимых солей AgBr и CuBr. Поскольку эти соли лишь слабо окрашены в светло-желтый цвет, то данная операция визуально воспринимается как процесс отбеливания негатива. Отбеленную пленку затем подвергают чернению. Для этого ее опускают в раствор нитрата серебра. Протекающая реакция описывается уравнением

$$CuBr + 2AgNO_3 = Ag + AgBr + Cu(NO_3)_2$$

В результате отбеливания и чернения на месте одного атома серебра находятся две молекулы AgBr наряду с регенерированным атомом серебра. Если такую пленку вновь обработать проявителем, то вместо одного исходного атома серебра на пленке будут три, т. е. произойдет усиление негативного изображения. Вместо проявителя на данной стадии можно использовать сульфид натрия

Na_2S. Он провзаимодействует с бромидом серебра в соответствии с уравнением

$$2AgBr + Na_2S = Ag_2S + 2NaBr$$

Сульфид серебра в зависимости от крупности кристаллов имеет темно-коричневый или черный цвет. Поэтому в результате данной химической операции также произойдет усиление негатива.

Сущность процесса ослабления негативов, наоборот, заключается в удалении с пленки излишнего серебра. Для этого используют растворы окислителей $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_3[Fe(CN)_6]$. Например, перманганат калия (марганцовка) $KMnO_4$ в кислой среде окисляет серебро в соответствии с уравнением

$$10Ag + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Ag_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Вместо черного металлического серебра получается белая соль сульфат серебра Ag_2SO_4. Осветленный негатив далее обрабатывают фиксажным раствором, т. е. раствором $Na_2S_2O_3$, и образовавшийся осадок Ag_2SO_4 удаляется с пленки. Конечно, операцию ослабления нужно проводить осторожно, чтобы не снять с пленки слишком много серебра.

В фотографии довольно широко используют тонирование позитивных изображений. Чаще всего из черно-белых фотографий получают коричнево-белые. Схема этого процесса включает стадию окисления черного металлического серебра и переведения его в бесцветную соль, а затем бесцветную соль переводят в окрашенную. Например, коричневые фотографии получают обработкой черно-белых раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль). В результате обработки серебро окисляется и переходит лишь в слабо окрашенную сложную соль $Ag_4[Fe(CN)_6]$:

$$4Ag + 4K_3[Fe(CN)_6] = Ag_4[Fe(CN)_6] + 3K_4[Fe(CN)_6]$$

Затем следует обработка отбеленной фотографии раствором Na_2S. Химическая реакция сводится к превращению $Ag_4[Fe(CN)_6]$ в Ag_2S:

$$Ag_4[Fe(CN)_6] + 2Na_2S = 2Ag_2S + Na_4[Fe(CN)_6]$$

Таким несложным путем можно получить даже из старых черно-белых фотографий коричневые. В настоящее время широкое распространение получили цветные фотографии.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Краткая химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1961—1967. Т. I—V.

Советский энциклопедический словарь. — М.: Сов. энциклопедия, 1983.

Августиник А. И. Керамика. — Л.: Стройиздат, 1975.

Андреев И. Н. Коррозия металлов и их защита. — Казань: Татарское книжное изд-во, 1979.

Бетехтин А. Г. Минералогия. — М.: Гос. изд-во геологической литературы, 1950.

Бутт Ю. М., Дудеров Г. Н., Матвеев М. А. Общая технология силикатов. — М.: Госстройиздат, 1962.

Быстров Г. П. Технология спичечного производства. — М.—Л.: Гослесбумиздат, 1961.

Витт Н. Руководство к свечному производству. — Санкт-Петербург: Типография департамента внешней торговли, 1851.

Войтович В. А., Мокеева Л. Н. Биологическая коррозия. — М.: Знание, 1980. № 10. С. 63.

Войцеховская А. Л., Вольфензон И. И. Косметика сегодня. — М.: Химия, 1988.

Дудеров И. Г., Матвеева Г. М., Суханова В. Б. Общая технология силикатов. — М.: Стройиздат, 1987.

Козловский А. Л. Клеи и склеивание. — М.: Знание, 1976.

Козмал Ф. Производство бумаги в теории и на практике. — М.: Лесная промышленность, 1964.

Кукушкин Ю. Н. Соединения высшего порядка. — Л.: Химия, 1991.

Кульский Л. А., Даль В. В. Проблема чистой воды. — Киев: Наукова думка, 1974.

Лепешков И. Н., Розен Б. Я. Минеральные дары моря. — М.: Наука, 1972.

Лосев К. С. Вода. — Л.: Гидрометеоиздат, 1989.

Лукьянов П. М. Краткая история химической промышленности СССР. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.

Лялько В. И. Вечно живая вода. — Киев: Наукова дума, 1972.

Петербургский А. В. Агрохимия и система удобрений. — М.: Колос, 1967.

Справочник спичечника. Т. I. Химическая технология. — М.—Л.: Гос. лесотехническое изд-во, 1947.

Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия. — М.: Мир, 1977.

Улиг Г. Г., Реви Р. У. Коррозия и борьба с ней. — Л.: Химия, 1989.

Чалмерс Л. Химические средства в быту и промышленности. — Л.: Химия, 1969.

Чащин А. М. Химия зеленого золота. — М.: Лесная промышленность, 1987.

Энгельгардт Г., Гранич К., Риттер К. Проклейка бумаги. — М.: Лесная промышленность, 1975.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Вода 6
Поваренная соль 22
Спички 28
Бумага и карандаши 33
Стекло 43
Керамика 63
Строительные материалы 74
Клеи 89
Мыла и моющие средства 93
Химические средства гигиены и косметики 102
Химия в земледелии 114
Коррозия металлов 133
Благородные металлы 151
Свеча и электрическая лампочка 163
Химические элементы в организме человека 167
Химия в фотографии 179
Использованная литература 191

Учебное издание

Кукушкин Юрий Николаевич

ХИМИЯ ВОКРУГ НАС

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова.* Редактор *В. Н. Бораненкова.* Мл. редактор *Л. С. Макаркина.* Технические редакторы *Л. Ф. Попова, Н. А. Битюкова.* Художественный редактор *Т. А. Коленкова.* Художник *В. И. Сидоренко.* Корректор *С. К. Завьялова.*

ИБ № 9479

Изд. № Х/Е-66. Сдано в набор 15.08.91. Подп. в печать 14.04.92. Формат $84 \times 108^1/_{32}$. Бум. тип. № 2. Гарнитура Таймс. Печать высокая. Объем 10,08 усл. печ. л. 10,29 усл. кр.-отт. 10,84 уч.-изд. л. Тираж 150 000 экз. Зак. № 396.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Министерства печати и информации Российской Федерации. 150049, Ярославль, ул. Свободы, 97.